

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 MARS 1901,

PRÉSIDENCE DE M. FOUQUÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Sur la nouvelle étoile apparue récemment dans la constellation de Persée.* Note de M. J. JANSSEN.

« L'apparition toute récente d'une nouvelle étoile dans la constellation de Persée, et les phases si rapides de changement d'éclat qu'elle présente depuis qu'on l'observe, ont rappelé l'attention des astronomes et même du public sur les causes qui peuvent produire ces grands phénomènes.

» Ces causes nous sont encore inconnues, et il faudra sans doute encore de longues études avant qu'elles puissent être reconnues et expliquées avec une entière certitude.

» Sans avoir la prétention de proposer et encore moins de donner une théorie de ces phénomènes, je voudrais ici émettre quelques idées qui,

dans l'avenir, pourront sans doute concourir aux explications que la Science a pour devoir de chercher.

» Ces idées découlent en quelque sorte des recherches que j'ai faites sur la constitution du gaz oxygène et à son absence apparente dans les enveloppes gazeuses qui surmontent la photosphère solaire.

» L'Académie se rappelle que j'ai été conduit, dans les observations de laboratoire et par celles exécutées au mont Blanc, soit par mes collaborateurs, soit par moi-même, à admettre que le gaz oxygène tel que nous le connaissons ne se trouve ni dans la chromosphère ni dans l'atmosphère coronale.

» Je faisais remarquer, à cette occasion et à la suite de mes observations de 1893 au mont Blanc, que l'absence de l'oxygène, avec la constitution que nous lui connaissons, dans le Soleil paraissait répondre à une nécessité du bon fonctionnement de l'astre; car, si l'oxygène existait dans l'atmosphère coronale et aux points où cette atmosphère confine aux espaces vides extérieurs, il se combinerait inéluctablement avec l'hydrogène, si abondant en ces points, d'où il résulterait de la vapeur d'eau qui formerait autour du Soleil une atmosphère plus ou moins opaque pour les rayons calorifiques, d'où un affaiblissement de la radiation solaire, par conséquent, qui irait en augmentant rapidement et compromettrait la fonction fondamentale de notre astre central.

» D'un autre côté, je faisais remarquer qu'il est bien difficile d'admettre que l'oxygène, corps qui joue un rôle si capital dans le développement et l'entretien de la vie à la surface de la Terre et sans doute des autres planètes de notre système, soit absent dans notre astre central, qui contient tous nos corps terrestres et beaucoup d'autres accusés par le spectre solaire et non encore reconnus.

» On est ainsi conduit à admettre ou tout au moins à pressentir que l'oxygène, en raison des si hautes températures du globe solaire, y existe à l'état dissocié (la complexité des spectres de l'oxygène militerait en faveur de cette opinion). Si l'on admettait cette manière de voir, on apporterait un élément tout nouveau d'explication aux phénomènes auxquels les étoiles temporaires nous font assister.

» En effet, lorsque les températures des atmosphères d'une étoile se seraient abaissées au point de permettre la genèse de l'oxygène et ultérieurement sa combinaison avec l'hydrogène, gaz qui baigne si largement toutes les atmosphères stellaires, la combinaison des gaz générateurs de

l'eau, avec l'énorme dégagement de chaleur et de lumière qui l'accompagne, se produirait, et l'étoile passerait rapidement, de l'état correspondant à la température relativement basse qui a permis la combinaison des gaz, à celui qui résulterait de la conflagration des éléments en question.

» L'étoile passerait donc par une croissance d'éclat qui ne serait réglée que par l'abondance des éléments en présence et les conditions de leur entrée en combinaison. Mais en même temps, si l'augmentation et la grandeur de l'éclat devraient être singulièrement rapides, puisqu'elles sont les effets d'une combinaison, la décroissance ne le serait pas moins, puisque, la combinaison étant effectuée, non seulement la cause de ce rayonnement extraordinaire cesserait, mais la formation d'une vaste atmosphère de vapeur résultant des corps volatilisés, des vapeurs surchauffées et surtout de la vapeur d'eau produite, s'opposerait ensuite et dans une mesure considérable au rayonnement de l'astre.

» Je ne donne cette vue que comme contribution à la théorie de ces phénomènes sur lesquels l'analyse spectrale, si elle en suit exactement toutes les phases, pourra mieux que tout autre moyen nous révéler les causes.

» *Nota.* — Il faut ajouter qu'au moment de la combinaison des gaz oxygène et hydrogène ce dernier gaz, en raison des pressions et températures développées, doit montrer ses raies considérablement élargies; or c'est précisément ce que montre la photographie du spectre qu'on a obtenue à Meudon, avec notre grande lunette, et que M. Deslandres m'a prié de soumettre à l'examen de l'Académie. Cependant d'autres causes encore peuvent concourir à cet élargissement généralement si considérable, ainsi qu'en témoignent les descriptions que j'ai reçues de l'étranger. »

ASTRONOMIE. — *Mire méridienne à miroir cylindrique.* Note
de M. G. LIPPMANN.

« Cet appareil est destiné à la mesure des ascensions droites. Il a pour objet de rendre le méridien du lieu où l'on opère visible sous la forme d'une ligne lumineuse projetée sur le ciel.

» Dès lors, il est inutile de munir la lunette d'observation d'un réticule.

» Cette lunette, qui peut être photographique, n'a plus besoin d'aucun réglage; elle peut être mobile et suivre les étoiles pour les photographier; la ligne lumineuse projetée sur le ciel demeure visible dans le champ, où elle occupe constamment la place du méridien.

» L'appareil se compose : 1° d'une mire méridienne, c'est-à-dire d'un collimateur monté sur piliers et dont l'axe est dans le plan du méridien; 2° d'un miroir cylindrique de quelques centimètres de diamètre, horizontal, normal au méridien et installé sur piliers de manière à recevoir la lumière ainsi par la mire. Toutes les parties de l'appareil demeurent immobiles pendant les observations.

» La lumière sortant du collimateur se réfléchit sur le miroir cylindrique de manière à former une nappe lumineuse plane, c'est-à-dire dont tous les rayons sont parallèles au méridien, et qui couvre 360°. C'est pour cette raison que l'appareil peut fonctionner sous toutes les déclinaisons sans qu'il soit nécessaire d'en déplacer les organes.

» Les rayons de la nappe lumineuse reçus sur l'objectif d'une lunette fournissent dans le plan focal de celle-ci une ligne lumineuse très nette et très fine; cette ligne marque dans le champ la place du méridien, et cela, que la lunette soit fixe ou mobile. Il n'est point nécessaire de régler la position de cette lunette, qui joue le rôle d'un oculaire.

» J'ai vérifié que la ligne lumineuse est très nette et très fine, non seulement à l'œil, mais en photographie. La photographie donne des traits noirs qui se pointent à une fraction de seconde d'arc près. J'ai l'honneur de soumettre à l'Académie quelques épreuves ainsi obtenues. En prenant comme source de lumière l'arc électrique, une pose de 0^s,003 est plus que suffisante.

» L'appareil fournit donc des résultats satisfaisants au point de vue optique. Il paraît d'ailleurs devoir être plus stable que la lunette méridienne, puisque toutes les parties en sont immobiles et montées sur pilier.

» *Réglages.* — Le réglage de l'appareil en collimation se fait en amenant le miroir à être perpendiculaire à l'axe du collimateur. Le trou ou la fente du collimateur est réglable : on déplace ce trou ou cette fente jusqu'à ce qu'il y ait coïncidence avec le trait lumineux qui se forme dans le plan focal comme il se formerait dans le plan focal de toute autre lunette. C'est donc un réglage par autocollimation. Si ce réglage est supposé parfait, il n'y a plus d'erreur de collimation : la nappe lumineuse est plane et fournit l'image

d'un *grand cercle* de la sphère céleste. Le plan de ce cercle est évidemment normal aux génératrices du cylindre.

» On suppose que le miroir est bien cylindrique, c'est-à-dire que ses génératrices sont toutes perpendiculaires à un même plan. Il n'est pas nécessaire que le cylindre soit de révolution.

» Le second réglage consiste à rendre la nappe lumineuse verticale. On peut se servir du niveau pour rendre le cylindre horizontal. Il est peut-être plus sûr de se servir du bain de mercure. Le miroir cylindrique se trouvant entre un bain de mercure et une lunette zénithale réglée, on amène le trait lumineux fourni par l'appareil à passer par la croisée du fil. Le grand cercle fourni par l'appareil est alors vertical. Après ces deux réglages physiques de collimation et de verticalité, il reste le réglage astronomique qui consiste à amener le plan du grand cercle vertical défini par l'appareil à coïncider avec le plan du méridien.

» Ce réglage astronomique s'exécute suivant l'une des méthodes en usage pour la lunette méridienne, le trait lumineux fourni par l'appareil remplaçant le fil central du réticule. On peut, par exemple, se servir des circumpolaires. On pointe une lunette (sans réticule) sur une circumpolaire et l'on observe son passage sur le trait lumineux. Les deux passages supérieur et inférieur doivent avoir lieu exactement à douze heures d'intervalle.

» On vient de supposer que l'observation des passages se faisait par des observations visuelles. L'instrument se prête, en effet, à ces observations; mais il est surtout destiné à la méthode photographique.

» On braque sur le ciel une lunette photographique montée équatorialement, de manière à faire un cliché des étoiles. En même temps on reçoit sur l'objectif de la lunette la nappe lumineuse. Le collimateur est muni d'un obturateur commandé par la pendule. Le trait lumineux n'apparaît donc que par éclairs successifs qui ont lieu aux temps t, t', t'', \dots marqués par la pendule. En développant la plaque on obtient sur le cliché une succession de traits fins qui marquent les positions du méridien dans le ciel aux temps t, t', t'' ; ce sont donc des cercles horaires.

» La distance en temps d'une étoile quelconque au cercle t s'obtient par la mesure du cliché. Si l'image de l'étoile partage la distance des traits t et t' dans le rapport φ , la distance en temps est égale à φ . Deux clichés pris à douze heures d'intervalle doivent donner la même valeur de φ pour chaque étoile. Les n étoiles portées par un même cliché doivent

donner des vérifications concordantes. S'il y a défaut de réglage, c'est-à-dire si l'on trouve successivement des valeurs φ et φ' pour une même étoile, la différence $\varphi' - \varphi$ doit être la même pour toutes les n étoiles.

» La marche de la pendule se détermine par deux clichés pris à vingt-quatre heures d'intervalle. La différence $\varphi' - \varphi$ est égale à la marche de la pendule; elle est donnée n fois par les n étoiles du cliché. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et les propriétés du sulfammonium.*

Note de M. HENRI MOISSAN.

« En 1898, nous avons indiqué ⁽¹⁾ que le soufre cristallisé pouvait se combiner à l'ammoniac liquéfié pour fournir un composé de couleur pourpre, auquel nous avons donné le nom de *sulfammonium*. Le fait de la dissolution du soufre dans l'ammoniac liquéfié avait été mentionné dès 1873 par M. Gore ⁽²⁾. Plus récemment, MM. Franklin et Krauss ⁽³⁾ ont considéré le liquide pourpre obtenu par l'action du soufre sur l'ammoniac comme étant une solution. Enfin, en 1900, M. Hugot ⁽⁴⁾, dans une très intéressante étude sur l'action de l'ammoniac sur quelques métalloïdes, a regardé, lui aussi, le liquide ainsi préparé comme étant une solution de soufre dans le gaz liquéfié.

» Nos premiers essais ont porté tout d'abord sur l'attaque par l'ammoniac liquéfié des différentes variétés allotropiques de soufre, et nous avons choisi le soufre octaédrique cristallisé dans le sulfure de carbone, le soufre prismatique obtenu par simple fusion et le soufre insoluble.

» Ces trois variétés de soufre ont été maintenues pendant deux heures à une température de -80° . On sait qu'à cette basse température, comme M. Dewar l'a démontré, le soufre devient à peu près incolore. Mais, en les ramenant à la température ordinaire, ces différentes variétés reprennent,

⁽¹⁾ H. MOISSAN, *Préparation du lithium ammonium, du calcium ammonium et des amidures de lithium et de calcium* (Comptes rendus, t. CXXVI, p. 685; 1898).

⁽²⁾ GORE, *Proceedings Roy. Soc.*, t. XXI; 1873.

⁽³⁾ FRANKLIN et KRAUSS, *Amer. ch. J.*, p. 821; décembre 1898.

⁽⁴⁾ C. HUGOT, *Recherches sur l'action du sodammonium et du potassammonium sur quelques métalloïdes* (Annales de Ch. et de Ph., 7^e série, t. XXI, 1900, et Thèse de l'Université de Paris, n^o 1033; 1900).

en même temps que leur couleur, leur propriété d'être solubles ou insolubles dans le sulfure de carbone.

» On a placé alors ces mêmes échantillons de soufre dans trois tubes au fond desquels on a fait arriver de l'ammoniac liquide et bien sec à une température de -80° , puis on a fait le vide dans l'appareil; chaque tube est ensuite scellé. Dans ces conditions, on n'obtient aucune coloration dans les tubes à -80° .

» Puis en laissant la température s'élever lentement, on remarque que le soufre insoluble réagit sur l'ammoniac, en donnant une coloration pourpre caractéristique, dès la température de -38° . A cette température les deux autres variétés de soufre n'ont pas fourni de coloration, mais chacune a repris sa couleur jaune habituelle. A $-15^{\circ},5$, le soufre prismatique réagit à son tour et le liquide se colore avec rapidité. Enfin à $-11^{\circ},5$, le soufre octaédrique fournit une belle solution rouge de sulfammonium. Il existe donc une différence bien nette dans l'action de l'ammoniac liquéfié sur ces trois variétés de soufre. Cette différence s'explique par les données thermochimiques qui établissent que le soufre amorphe se transforme en soufre soluble avec un dégagement de chaleur de $+0^{\text{cal}},6$.

» Si, maintenant, nous cherchons à nous rendre compte de la quantité de soufre qui peut entrer en solution, nous reconnaitrons, d'après plusieurs séries d'expériences dont nous donnerons la description aux *Annales de Chimie et de Physique*, que, en tubes scellés et à la température de $+20^{\circ}$, l'ammoniac liquéfié parfaitement sec dissout environ 30 pour 100 de son poids de soufre. Ce chiffre a été obtenu en faisant l'expérience dans un tube de Faraday, en renversant l'ammoniac liquide saturé de soufre dans l'une des branches et en solidifiant ensuite le gaz restant dans chaque branche, pour pouvoir ouvrir l'appareil. Une analyse indiquait enfin la teneur en soufre et en ammoniac du liquide pourpre (1).

» Dès ces premières expériences, nous nous sommes de suite demandé si nous nous trouvions en présence d'une combinaison ou d'une solution.

» Nous estimons que le soufre, dans l'ammoniac, fournit bien une combinaison et cela pour les raisons suivantes :

» 1^o Si l'on prend les liquides pourpres, préparés avec les différentes variétés allotropiques de soufre, ils se conservent indéfiniment en tubes

(1) L'attaque du soufre cristallisé par l'ammoniac liquéfié est assez longue, et pour arriver à un équilibre stable entre ces deux corps il faut attendre plusieurs jours.

scellés, sous leur propre tension. Mais en les refroidissant suffisamment, ils ne laissent rien déposer et ils se solidifient tous à 4° ou 5° au-dessous du point de solidification de l'ammoniac, d'après leur teneur en métalloïde, sans donner aucun dépôt de soufre et sans laisser varier l'intensité de leur coloration.

» Cette réaction ne présente donc pas la réversibilité d'un simple phénomène de solubilité. Elle nous apparaît comme une réaction irréversible d'ordre chimique comparable en quelque sorte à la dissolution d'un sel anhydre dans l'eau, l'état initial ne pouvant être obtenu que par la disparition totale du dissolvant sous l'action d'une source d'énergie étrangère.

» 2° Il ressort nettement des recherches de M. Étard que la solubilité d'un solide dans un liquide tend à s'annuler vers le point de congélation de la solution et à atteindre son maximum, du moins dans le cas général, vers le point de fusion du corps dissous.

» Si, en employant le dispositif même de ce savant, nous recherchons quelle est la quantité de soufre pouvant exister dans l'ammoniac liquide à basse température, nous constatons que ce métalloïde est absolument insoluble dans l'ammoniac rigoureusement anhydre, tant que la coloration pourpre n'apparaît pas. Tandis que le soufre octaédrique est soluble dans le sulfure de carbone à toute température, il est inattaquable par l'ammoniac entre -75° et -11°,5, c'est-à-dire entre le point de fusion de l'ammoniac solide et le point où la coloration se produit pour la variété de soufre considérée. Il y a là une contradiction bien nette avec nos connaissances actuelles sur l'allure générale des phénomènes de solubilité.

» 3° La stabilité du sulfammonium à haute température semble bien démontrer qu'il s'agit d'une combinaison. Dans un tube à paroi épaisse, de 1^{mm},5 de diamètre intérieur, nous avons placé quelques cristaux de soufre prismatique que nous avons entourés d'un excès d'ammoniac liquéfié, de façon à avoir une dissolution complète à la température du laboratoire. Le tube maintenu à -80° et renfermant l'ammoniac solidifié a été scellé. Nous avons ensuite porté ce tube dans un bain d'huile, et on l'a chauffé en élevant lentement sa température jusqu'à +150°. Depuis -11°,5 jusqu'à +90°, la coloration rouge pourpre est intense. Puis, à partir de cette température, on voit nettement la coloration du liquide diminuer et du soufre se déposer sur les parois du tube. Vers +131°, le liquide a complètement disparu ; le point critique de l'ammoniac est atteint

et l'on ne voit plus dans le tube que quelques globules de soufre fondu d'un jaune pâle.

» Par refroidissement, le ménisque du liquide réapparaît et l'ammoniac est à ce moment complètement incolore. On peut retourner le tube : le liquide et le soufre fondu, non miscibles, se meuvent facilement dans son intérieur. Vers 100° , une faible coloration violacée se produit; elle augmente au fur et à mesure du refroidissement, et, à la température ordinaire, le tube a repris son aspect primitif et sa belle couleur rouge pourpre.

» Il semble donc bien que nous soyons en présence d'un phénomène de dissociation, d'un composé instable, sous l'action d'une élévation de température. S'il s'agissait d'un phénomène de solubilité, on ne comprendrait pas qu'une simple élévation de température pût laisser en présence le corps solide et le corps liquide à $+100^{\circ}$.

» En résumé, à la température de $+20^{\circ}$, le soufre donne avec l'ammoniac sous pression un composé soluble dans l'excès de gaz liquéfié, avec une coloration rouge intense. De plus, dans ces conditions, il se produit un équilibre en présence d'un excès de soufre, de telle sorte que la teneur en métalloïde du liquide est constante et voisine de 30 pour 100. Il était logique de penser que, dès lors, le composé de soufre et d'ammoniac était en partie dissocié et que cette dissociation dépendait de la pression exercée dans le tube scellé par le gaz ammoniac.

» En effet, si l'on ouvre le tube, le gaz ammoniac se dégage rapidement, la décomposition du sulfammonium se produit et du soufre se précipite avec sa couleur jaune caractéristique.

» De même, si nous maintenons une petite quantité de soufre insoluble en présence d'un excès d'ammoniac liquéfié à -35° , à la pression ordinaire, il ne se produit qu'une coloration très faible, la dissociation du sulfammonium étant à peu près complète dans ces conditions de pression et de température.

» Au contraire, si l'on diminue la température d'un tube scellé contenant de l'ammoniac liquéfié et un excès de soufre, on reconnaît facilement que pour des températures plus basses, la quantité de soufre qui entre en combinaison est plus élevée. Ainsi, à une température constante de -23° ⁽¹⁾, le soufre blanc donnera, après un contact prolongé, un

(¹) Cette température était obtenue par l'ébullition tranquille du chlorure de méthyle.

liquide rouge qui contiendra jusqu'à 39 pour 100 de soufre. Ce fait a été vérifié plusieurs fois; du reste tous les tubes scellés renfermant une solution de sulfammonium et préparés à des températures voisines de -40° abandonnent du soufre bien cristallisé lorsque celles-ci reviennent lentement à la température de $+20^{\circ}$.

» On peut obtenir le même résultat en augmentant la pression. Si l'on comprime dans l'appareil de notre confrère M. Cailletet un mélange de 80 pour 100 de gaz ammoniac et d'environ 20 pour 100 de gaz azote en présence de soufre en excès, on obtient à la température de -12° et sous une pression de 45 atmosphères une cristallisation rouge en feuilles de fougères formée par le sulfammonium solide. Cette expérience peut être réalisée en prenant un tube de Cailletet courbé à angle aigu et en plaçant dans la partie inclinée le soufre en poudre ⁽¹⁾.

» Cette expérience peut être répétée à différentes températures et sous une pression de 20 atmosphères; à -40° , elle nous a fourni les mêmes résultats.

» *Propriétés physiques.* — Lorsque l'on refroidit à -40° une solution concentrée de sulfammonium comprimé à 40 atmosphères, dans un appareil de Cailletet, on voit se former, surtout en détendant légèrement, de petits cristaux rouge rubis qui se dissolvent dans un excès d'ammoniac, en donnant une solution dichroïque rouge par transparence et d'un violet bleu par réflexion.

» De même, lorsque l'on refroidit comparativement dans un mélange d'acétone et d'acide carbonique solide, deux tubes scellés renfermant, le premier de l'ammoniac liquéfié et le second une solution saturée de sulfammonium, on reconnaît que l'ammoniac se solidifie à -75° , et qu'à cette température la solution de sulfammonium s'épaissit, mais reste liquide. Cette dernière solution se solidifie vers -85° en se prenant en une masse de couleur rouge et sans laisser déposer de soufre.

» Si l'on répète cette expérience avec une solution qui ne soit pas saturée de soufre, on voit apparaître, au moment de la fusion, des lamelles

(1) Lorsque l'on fait cette expérience, on voit, dès que l'on comprime l'ammoniac, le soufre prendre une belle couleur blanche. Cela tient, pensons-nous, à ce qu'il se forme tout d'abord à la surface du métalloyde une couche très mince d'un violet pourpre qui, avec le jaune du soufre, donne l'impression du blanc. Quelques instants après le soufre devient gris, enfin il ne tarde pas à prendre une couleur rouge dont la teinte fonce avec rapidité.

blanches d'ammoniac, solides, fusibles à une température moins basse que le sulfammonium.

» Nous avons déterminé les tensions des solutions de sulfammonium de concentration différente. Pour les déterminations comprises entre -80° et -40° , nous nous sommes servis d'un simple tube barométrique. Pour les expériences faites de 0 à $+20^{\circ}$, nous avons employé un manomètre différentiel entièrement en verre, dont l'une des branches renfermait de l'ammoniac liquide et l'autre la solution de sulfammonium. Lorsque ces appareils étaient à une température constante, on mesurait les différentes hauteurs de mercure au cathétomètre. Il résulte de l'ensemble de nos déterminations que les fragments de courbe représentant les tensions sont à peu près parallèles à la courbe des tensions de l'ammoniac liquide établie avec les chiffres de Regnault.

» Le sulfammonium possède un spectre d'absorption tout à fait caractéristique. Nous ajouterons que cette réaction d'une grande sensibilité peut permettre de reconnaître des traces de soufre. Nous avons placé 2^{mgr} de soufre dans un tube de verre scellé à faces parallèles contenant 3^{gr},242 d'ammoniac liquéfié : soit pour 100 de la solution 0^{mgr},00061 de métal-loïde.

» Cette solution, bien que très étendue, prend une teinte rouge tout à fait caractéristique (¹); elle fournit un spectre d'absorption comprenant deux grandes bandes, l'une qui s'étend sur la partie jaune et orangée, et l'autre sur le bleu, une partie du vert et du violet.

» Enfin, si nous prenons une quantité de soufre un peu plus grande, soit 12^{mgr},5 pour 3^{gr},242 d'ammoniac liquéfié, nous avons une absorption presque totale du spectre; il ne reste de visible que la partie la moins réfrangible du rouge et une bande de vert.

» Le sulfammonium se dissout dans un très grand nombre de liquides tels que l'alcool absolu et l'éther anhydre. Ces solutions sont stables à basse température.

» Si, par exemple, on ajoute de l'éther anhydre refroidi à -80° dans une solution de sulfammonium, dans l'ammoniac, on obtient un liquide homogène dont la couleur reste pourpre, mais qui devient bleue si on l'additionne

(¹) Lorsque le gaz ammoniac contient une très petite quantité de pyridine, la coloration, au début de l'expérience, ne présente pas la netteté habituelle. Une trace d'eau donne de même une coloration verdâtre.

d'une nouvelle quantité d'éther. Si ce dernier mélange est fait à -40° , par exemple, la liqueur bleue se décolore et il se dépose du soufre. L'addition d'un dissolvant miscible à l'ammoniac diminue en quelque sorte la tension de ce dernier, et entraîne la dissociation du sulfammonium.

» Avec le chloroforme, à -80° , on n'observe aucun changement visible de coloration. Mais si on laisse la température s'élever après avoir scellé le tube dans lequel se fait la réaction, on observe à $+15^{\circ}$ une décoloration brusque avec dépôt de soufre cristallisé. Le liquide reste légèrement teinté de jaune, le phénomène est tout à fait comparable à la cristallisation d'une solution sursaturée.

» Lorsque nous ajoutons à la solution de sulfammonium des liquides non miscibles il y a souvent réaction entre le sulfammonium et le liquide en présence.

» Dans certains cas, les liquides, pouvant eux-mêmes entrer en réaction avec l'ammoniac, le phénomène devient alors beaucoup plus complexe. C'est ainsi que la benzine a fourni une solution brune, le sulfure de carbone un liquide d'une belle teinte bleue, le bichlorure de carbone de très beaux cristaux incolores et un composé orangé, dissociable à la pression ordinaire.

» *Propriétés chimiques.* — Pour faire réagir le sulfammonium sur différents corps simples ou composés, nous avons utilisé la différence qui existe entre la tension de la solution de sulfammonium et celle de l'ammoniac liquéfié. On fait le vide dans un tube étranglé dans son milieu et contenant, au-dessus de l'étranglement, un certain poids de cristaux de soufre sur un peu de coton de verre.

» Au fond du tube se trouve le corps à étudier. Au moyen d'un robinet à trois voies, on laisse rentrer le gaz ammoniac, qui se liquéfie dans le fond du tube refroidi à -80° , puis on ferme l'appareil par un trait de chalumeau. Dès que le verre est abandonné à la température ordinaire, des stries rouges descendent du soufre et vont gagner le fond du tube, où la réaction se produit.

» L'iode en solution ammoniacale brune est décoloré par le sulfammonium en excès et, après le départ du gaz ammoniac, il reste une masse visqueuse qui ne tarde pas à cristalliser et qui présente les réactions d'une combinaison ammoniacale d'iodure de soufre.

» Le sélénium fondu ne réagit pas sur la solution ammoniacale de sulfammonium. Le calcium ammonium en excès fournit avec le sulfammonium

un produit blanc, insoluble dans l'ammoniac liquéfié, qui est un sulfure de calcium. Lorsque le sulfammonium est en excès, le produit blanc se transforme en beaux cristaux rouges; il se forme, dans ce cas, un persulfure de calcium susceptible de se combiner à un excès d'ammoniac.

» A la température ordinaire, le mercure donne avec le sulfammonium un composé cristallisé qui, par dissociation, abandonne du sulfure noir de mercure.

» L'oxyde de calcium anhydre produit avec le sulfammonium des cristaux rouges et un corps solide très facilement dissociable. L'oxyde de zinc produit des cristaux jaune orangé, déliquescents.

» Les chlorure et bromure de sodium ne sont pas attaqués à froid par le sulfammonium, mais le chlorure de manganèse anhydre donne un composé jaune cristallin. Le chlorure de plomb fournit de petits cristaux jaunes qui se décomposent en noircissant en présence de l'air à la pression atmosphérique. Le bichlorure de mercure donne de même un composé de couleur foncée, insoluble dans l'ammoniac, dissociable en présence de l'air, avec dépôt de sulfure de mercure.

» *Analyse.* — De l'ensemble de ces expériences, il ressort nettement qu'il existe une combinaison de soufre et d'ammoniac, de forme $(\text{AzH}^3)^n\text{S}$.

» A des températures comprises entre 0° et $+20^\circ$, la teneur en soufre du liquide pourpre semble indiquer qu'il répond à la formule $(\text{AzH}^3)^2\text{S}, 2\text{AzH}^3$.

	1.	2.	3.	Théorie pour $(\text{AzH}^3)^2\text{S}, 2\text{AzH}^3$.
Soufre.....	33,10	33,20	31,90	32,00

» Au contraire, à la température de -23° , le liquide serait $(\text{AzH}^3)^2\text{S}, \text{AzH}^3$.

	1.	2.	3.	Théorie pour $(\text{AzH}^3)^2\text{S}, \text{AzH}^3$.
Soufre.....	39,40	39,10	39,60	38,56

» Mais nous sommes en présence d'un composé facilement dissociable qui, de plus, possède la propriété de s'unir à un nombre de molécules d'ammoniac variable avec la température, de telle sorte que, n'ayant pas isolé ces différentes combinaisons à l'état solide, nous ne pouvons, dans ce premier Travail, qu'en indiquer l'existence sans en fixer la formule d'une façon définitive. Nous poursuivons cette étude.

» *Conclusions.* — Nous avons obtenu par l'action du soufre sur l'ammoniac liquéfié, un nouveau composé, le sulfammonium, de couleur rouge foncé, complètement dissociable à la pression et à la température ordinaire et qui possède la propriété de sulfurer à froid, avec facilité, un grand nombre de corps simples ou composés. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Méthode de dosage des sulfures, sulfhydrates, polysulfures et hyposulfites pouvant coexister en solution, en particulier dans les eaux minérales sulfureuses.* Note de M. **ARMAND GAUTIER.**

« On discute encore la question de savoir si, dans les eaux minérales sulfureuses, le soufre existe à l'état de monosulfures, de sulfhydrates alcalins, ou même sous forme de mélange de sulfhydrates et d'hydrates, ceux-ci dus à la dissociation par l'eau d'une partie des sulfures ou sulfhydrates. Cette Note démontrera, je pense, que le soufre se trouve dans les eaux thermales sulfureuses à l'état de monosulfures alcalins (presque toujours Na^2S), accompagnés d'un peu de sulfhydrates s'il y a simultanément de l'acide carbonique dissous, et quelquefois d'une petite quantité d'hyposulfites, thionates et sulfates si l'oxygène est postérieurement intervenu, par exemple dans les eaux sulfureuses dites *dégénérées*.

» Ayant remarqué, comme je l'établirai dans une prochaine Communication, que lorsque l'eau réagit à chaud sur les roches ignées, et particulièrement sur les granits, il se produit des sulfures solubles, j'ai été conduit à examiner également, dans ce cas, sous quelle forme le soufre entre en dissolution.

» J'ai donné autrefois une méthode qui permet de doser exactement le soufre total des sulfures solubles ou de ceux qui, tels que les sulfures de fer, manganèse, zinc, etc., sont décomposables à froid par les acides minéraux ⁽¹⁾. Elle consiste à entraîner, vers 60°, par un courant d'acide carbonique et à l'abri de l'air, l'hydrogène sulfuré mis en liberté par les acides minéraux, et à recevoir ce gaz dans une solution tiède de sulfate d'argent à demi saturée. Le sulfure d'argent qui se forme se réunit et se lave très facilement; on le sèche et on le pèse. Son poids multiplié par 0,129

(¹) *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 807. Note en collaboration avec M. A. HALLOPEAU.

donne celui du soufre correspondant. Le sulfure d'argent ne s'oxyde pas durant son lavage et sa dessiccation, pourvu qu'on ne dépasse pas 100°.

» Si, après avoir fait, à l'abri de l'acide carbonique de l'air, une solution à 0,1 ou 0,2 pour 100 de monosulfure de sodium Na^2S pur dans de l'eau désaérée, on fait pénétrer cette solution dans un ballon préalablement privé d'air, puis qu'on distille la liqueur dans le vide, à 25° ou 30°, en recevant les vapeurs dans du sulfate d'argent, il ne se fait pas trace de précipité de sulfure. Il ne s'en fait pas davantage si la solution de sulfure alcalin est vingt fois plus concentrée. Mais si, dans le ballon contenant le sulfure soluble, on fait arriver un courant d'acide carbonique en ayant soin de chauffer très légèrement et de continuer la distillation dans le vide, l'acide carbonique déplace et entraîne la totalité du soufre sous forme d'hydrogène sulfuré, qui précipite le sulfate d'argent, tandis que le sulfure alcalin passe à l'état de carbonate.

» J'ai reconnu, d'autre part, que si, dans un monosulfure alcalin on ajoute un volume d'hydrogène sulfuré égal ou supérieur à celui qui formerait du sulfhydrate avec le monosulfure et si l'on soumet ensuite cette liqueur à la distillation dans le vide, l'hydrogène sulfuré libre, s'il est en excès, aussi bien que celui qui répond aux sulfhydrates formés, est entraîné par la distillation, tandis que la totalité du sulfure alcalin primitif reste dans le ballon. Le sulfhydrate RHS qui se forme se comporte en un mot comme s'il se dissociait en R^2S et H^2S .

» Ceci dit, voici comment il convient d'opérer pour doser successivement, dans une même solution, une eau minérale sulfureuse par exemple, le soufre de l'hydrogène sulfuré libre, celui des sulfhydrates, celui des sulfures, au besoin le soufre des polysulfures, enfin les hyposulfites (1) :

» Un ballon de verre B, de 250^{cc} environ, porte un bouchon traversé par deux tubes courbés à angle droit, dont l'un pénètre jusqu'au fond. Ces tubes sont munis chacun d'un bout de caoutchouc pouvant être fermé par les pinces *p* et *q*. Le ballon est relié par le tube de caoutchouc *q* à un barboteur Cloez, suivi d'un second laveur. Ils contiennent l'un et l'autre une solution à demi saturée de sulfate d'argent qui en remplit environ le tiers. On fait le vide dans tout l'appareil après avoir serré la pince d'entrée *p* du ballon. Adaptant alors au caoutchouc que ferme cette pince un tube

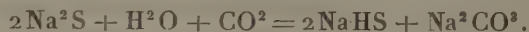
(1) M. Schlagdenhauffen avait déjà essayé de résoudre ce problème par une méthode indirecte, fort compliquée et insuffisante (voir *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. XXII, p. 16).

coudé demi-capillaire plein d'eau bouillie, on fait arriver l'extrémité de ce tube au sein de la solution sulfureuse, au fond de la bouteille d'eau minérale à doser, par exemple; en entr'ouvant alors la pince *p* tout en continuant à faire le vide, on aspire peu à peu cette solution dans le ballon B. La quantité d'eau sulfureuse introduite reconnue suffisante, on ferme la pince *p* et l'on détermine par pesée de la bouteille, ou en mesurant le volume absorbé, celui de l'eau sulfureuse aspirée dans le ballon. On distille alors vers 30°, dans la flacon de Cloez, le vingtième environ de la solution sulfureuse. Tout l'hydrogène sulfuré, libre ou combiné aux monosulfures proprement dits, est ainsi déplacé. Les monosulfures Na^2S ou K^2S , ainsi que les polysulfures et hyposulfites, restent seuls et complètement inaltérés dans le ballon B.

» Dans les cas où la solution sulfureuse primitive contiendrait en même temps de l'acide carbonique libre, le soufre entraîné à l'ébullition dans le vide sous forme d'hydrogène sulfuré est bien celui qui existait en cet état dans le liquide soumis à l'analyse, soit qu'il y fût primitivement dissous, soit qu'il provienne de la dissociation des monosulfures en présence de l'acide carbonique, dissociation qui s'arrête, dès que la solution pénètre dans le ballon, dans l'état même où elle existe dans l'eau soumise à l'analyse, celle-ci perdant à la fois en arrivant dans le vide l'hydrogène sulfuré, qui pourrait être originaire des sulfures, et l'acide carbonique qui l'avait ainsi déplacé.

» L'hydrogène sulfuré libre ou combiné aux sulfures sous forme de sulfhydrates ayant été entièrement enlevé par distillation dans le vide, on ferme les deux pinces *p* et *q* pour empêcher la rentrée de l'air dans le ballon B, et l'on recueille le sulfure d'argent formé, qu'on sèche et pèse. Son poids, multiplié par 0,137, donne celui de l'hydrogène sulfuré libre ou faiblement uni aux sulfures alcalins proprement dits sous forme de sulfhydrates.

» Dans les eaux sulfureuses naturelles, le sulfure d'argent ainsi obtenu correspond à la partie du sulfure de sodium primitif Na^2S décomposé par une faible quantité d'acide carbonique souvent présent :



» Il suffit de multiplier par 0,3145 le poids du sulfure Ag^2S obtenu dans ces conditions, pour avoir celui du Na^2S primitif correspondant.

» L'hydrogène sulfuré libre ou celui des sulfhydrates ayant été entièrement enlevé grâce au vide, on replace dans le flacon de Cloez une nouvelle

quantité de sulfate d'argent dissous, on refait le vide dans l'appareil et, ouvrant la pince d'entrée *p* du ballon, on met son contenu en communication avec une source d'acide carbonique exempt d'oxygène, que l'on fait pénétrer et barboter dans la liqueur qui ne contient maintenant plus que les sulfures fixes. Ce gaz entraîne complètement et rapidement, dans ces conditions, la totalité du soufre de ces sulfures et donne de nouveau du sulfure d'argent qu'on pèse et sèche à son tour. Il correspond aux sulfures fixes.

» Dans les cas assez rares, mais qui peuvent se présenter quelquefois, où la liqueur primitive contiendrait des polysulfures, pourvu que la solution soumise à l'action du vide et de l'acide carbonique n'arrive pas à plus de 30°, on observe que seul le soufre correspondant à la partie basique K^2S ou Na^2S de ces polysulfures est entraîné à l'état de H^2S , tandis que le soufre en excès se dépose. Les choses se passent, pour le pentasulfure, par exemple, suivant l'équation :



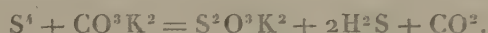
En voici un exemple : Pris 100^{cc} d'une solution contenant, surtout à l'état de K^2S^4 ,

Soufre total.....	0,64939
Soufre répondant au K^2S	0,0120

Obtenu :

Soufre mis en liberté, par CO^2 , dans le vide à l'état de H^2S	0,0122
--	--------

» Il faut se garder, quand il y a des polysulfures, de chauffer la solution au-dessus de 30°, car le soufre libre réagit à 100°, et même au-dessous, sur le carbonate alcalin formé d'après l'équation ci-dessus et tend à refaire un polysulfure, de l'hyposulfite et de l'hydrogène sulfuré nouveau, comme nous nous en sommes assuré :



» Les polysulfures n'existent pas, en général, dans les eaux minérales chaudes (à moins qu'elles n'aient été altérées par l'air, après leur émergence); ces sulfures se dédoublent à *chaud*, en présence de l'eau, en donnant de l'hydrogène sulfuré :



» Après le départ du soufre correspondant à l'hydrogène sulfuré qui

pouvait être libre ou combiné à l'état de sulfhydrates, et de celui qui a été chassé des sulfures fixes par l'acide carbonique, il reste dans le ballon B le soufre des polysulfures s'ils existaient primitivement, ainsi que les hyposulfites. On peut doser ces derniers à froid et sans filtrer, dans le ballon même, avec la liqueur titrée d'iode; en effet, au cours des opérations précédentes, si l'on n'a pas dépassé 30° à 35°, ces hyposulfites sont restés inaltérés. Je me suis assuré, en effet, que si dans un hyposulfite alcalin en solution on fait passer à cette température un courant d'acide carbonique, ces hyposulfites ne sont pas décomposés. Il ne se fait ni dépôt de soufre, ni acide sulfureux, ni trace d'hydrogène sulfuré dans le barboteur à sulfate d'argent.

» Lorsque la liqueur primitive contient des polysulfures, après le dosage des hyposulfites il reste un trouble blanchâtre dans le ballon. On acidule alors faiblement la liqueur et on la porte à l'ébullition pour réunir le soufre. On le jette sur un petit filtre, on détruit le tout par l'acide nitrique fumant et l'on pèse le soufre à l'état de sulfate de baryte.

» On peut aussi, dans la liqueur contenant le soufre des polysulfures et les hyposulfites, verser un peu d'acétate de zinc et porter à l'ébullition. Tout le soufre se réunit dans le précipité qui se forme. On jette sur un filtre et l'on oxyde ce sulfure par l'acide nitrique; on précipite alors le soufre à l'état de sulfate. Dans la liqueur filtrée et refroidie contenant un léger excès d'acétate de zinc, on dose ensuite les hyposulfites comme d'ordinaire.

» La méthode que je viens de décrire permet donc de séparer successivement le soufre de l'hydrogène sulfuré ou des sulfhydrates, des sulfures alcalins fixes, des polysulfures, enfin les hyposulfites. Elle est exacte et rapide; les éléments sulfurés d'une eau minérale peuvent être dosés en quelques heures.

» Grâce à elle, j'ai pu confirmer les conclusions, appuyées sur d'autres preuves, mais souvent mises en doute, de O. Henry, Boullay, Filhol, Garrigou, etc., que les eaux sulfureuses les plus connues des Pyrénées sont minéralisées surtout par du sulfure de sodium Na_2S et que la petite quantité de sulfhydrate qu'on y trouve est proportionnelle à l'acide carbonique présent.

» Cette méthode m'a permis de m'assurer aussi que, soumises à l'action de l'eau vers 250° à 280°, les roches ignées pulvérisées donnent un mélange de sulfures et de sulfhydrates solubles, accompagnés quelquefois d'une trace d'hyposulfite due peut-être à un peu d'air resté, malgré le

vide, adhérent à la poudre. Je reviendrai prochainement sur ces résultats.

» Voici, comme exemple, deux analyses d'eaux sulfureuses exécutées par la méthode que je viens de décrire. La première est relative à une eau sulfureuse synthétique obtenue en chauffant à 280° le granit en poudre fine avec son poids d'eau. La seconde est celle de l'eau de Labassère (Ariège) que j'ai prise comme type, des analyses concordantes en ayant été déjà faites par plusieurs méthodes. Tous les nombres sont rapportées au litre.

	Eau sulfureuse de synthèse.	Eau de Labassère.
	^{gr}	^{gr}
H ² S libre ou uni aux monosulfures ..	0,0145	0,0045
Na ² S.....	0,0187	0,0402
Hyposulfite de sodium.....	Traces	0,0028
Na ² S calculé pour le soufre total. ...	0,220	0,0502

» On avait trouvé dans les eaux de Labassère de 0^{gr},043 à 0^{gr},046 de Na²S calculé d'après le soufre total.

» La petite quantité d'hydrogène sulfuré obtenue dans l'une et l'autre des eaux sulfureuses ci-dessus est due à la dissociation d'un peu de Na²S par l'acide carbonique qui se forme simultanément lorsque les roches ignées sont soumises à l'action de l'eau à température élevée. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la germination dans l'eau distillée;* par
MM. P.-P. DEHÉRAIN et DEMOUSSY.

« Les irrégularités que présente la germination des graines dans l'eau distillée ont été signalées depuis longtemps, et un physiologiste autrichien bien connu, J. Böhm, a publié sur ce sujet, en 1875, un Mémoire souvent cité (¹).

» Une jeune plante trouve dans ses cotylédons tous les aliments nécessaires à son premier développement, surtout si ces cotylédons présentent un poids considérable, comme ceux des haricots, et il semble que la plantule doit croître pourvu qu'elle soit maintenue dans une atmosphère oxygénée, à une température convenable, et que ses racines trouvent à s'abreuver.

» Les haricots mis en expérience par Böhm présentèrent cependant de curieuses différences; ils vécurent quand leurs racines plongèrent dans

(¹) *Annales agronomiques*, t. I, p. 470; 1875.

l'eau de fontaine, mais au contraire moururent plus ou moins rapidement quand ils furent enracinés dans l'eau distillée.

» L'eau de fontaine renferme des sels de chaux, l'eau distillée en est privée; Bœhm, un peu hâtivement, crut pouvoir attribuer à cette absence de chaux l'arrêt de développement des haricots élevés dans l'eau distillée, et il écrivit : « Dans la transformation des matières organiques en matières constitutives du corps de la plante, la chaux joue un rôle tout aussi important que dans la transformation du cartilage en os. »

» La chaux serait donc, d'après Bœhm, nécessaire à l'évolution des graines en germination; sans elle, les matériaux contenus dans les cotylédons ne seraient pas utilisés.

» Ce sujet a été repris à différentes époques au Muséum.⁽¹⁾; on est arrivé à se convaincre que l'opinion de Bœhm était trop absolue : des grains de blé, des lentilles, des haricots placés sur des baguettes de verre au-dessus de vases remplis d'eau distillée ont évolué régulièrement, surtout quand la température a été portée à 25° ou 30°. La chaux n'est donc pas nécessaire à l'utilisation des réserves des cotylédons; on en est d'autant mieux convaincu que, si l'on analyse séparément les tiges, les racines et les cotylédons d'un haricot en germination dans l'eau distillée, on ne trouve de chaux que dans les cotylédons où elle est restée inutilisée.

» Les échecs constatés dans l'eau distillée sont cependant fréquents, et, si ce n'est pas l'absence de chaux qui empêche les graines d'évoluer et notamment de former des radicules, la cause qui détermine cet arrêt de développement reste inconnue.

» Notre attention a été ramenée sur cette question pendant l'automne dernier : en plaçant dans l'eau distillée des lupins blancs ou jaunes, au nombre d'une cinquantaine, on les voit former des racines et des tiges, mais quand ensuite on choisit quelques sujets vigoureux pour suivre leur développement et qu'on les introduisit dans de petits entonnoirs coupés au-dessus de tubes remplis d'eau distillée, on constata que l'évolution s'arrêtait et qu'il ne se formait pas de racines.

» Nous préparons notre eau distillée au Laboratoire de Physiologie du Muséum à l'aide d'un appareil continu; bien qu'elle parût pure, nous l'avons remplacée par de l'eau distillée provenant d'un magasin de produits chimiques ou d'un autre laboratoire du Muséum, mais l'une et l'autre ren-

(1) *Ann. agr.*, t. IV, p. 321; 1878. — Tome IX, p. 58; 1883, ce dernier Mémoire est de MM. DEJÉRIN et BRÉAL.

fermaient des traces sensibles de chaux, de telle sorte qu'elles ne pouvaient nous servir à élucider la question posée. L'un de nous (M. Demoussy) eut alors l'idée de reprendre notre eau distillée et de la soumettre à une nouvelle distillation dans un appareil en verre, en fractionnant les produits; on recueillit séparément les deux premiers tiers du liquide, et l'on conserva le dernier tiers qui ne fut pas distillé; des lupins furent enracinés dans ces trois eaux; les résultats furent surprenants, et nous avons l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie une photographie qui montre avec la plus complète évidence que les lupins enracinés dans l'eau distillée dans le verre forment de longues racines très vigoureuses, tandis que l'arrêt de développement est absolu quand les vases renferment l'eau résiduaire, non distillée une seconde fois.

» Cette observation appuie la conclusion que nous avons formulée plus haut : ce n'est pas l'absence de chaux qui empêche l'évolution des graines, car la chaux serait restée dans la partie de l'eau qui n'a pas été distillée une seconde fois, et c'est précisément dans ce résidu que l'évolution ne se produit pas.

» Un nouvel examen attentif de ce résidu ne permit pas d'y déceler la moindre trace de métaux nuisibles; nous résolûmes cependant d'essayer si une trace des métaux qui servent à la construction des alambics ne serait pas la cause de l'arrêt de développement des lupins, et l'on introduisit de l'argent, du cuivre, du plomb et de l'étain dans de l'eau distillée pure, on les y laissa quelques jours, puis on remplit de ces eaux des tubes dans lesquels on enracina de nouveau des lupins (¹). Je mets sous les yeux de l'Académie une seconde photographie, dans laquelle on voit les lupins former des racines dans l'eau pure, dans l'eau qui avait séjourné au contact de l'argent, du plomb et de l'étain, mais présenter un arrêt de développement complet dans l'eau de cuivre.

» Ce n'est pas seulement le lupin blanc qui ne peut former de racines dans l'eau cuivreuse; il en est de même des lupins jaunes, des ricins; le blé présente encore les mêmes arrêts de développement. La photographie que je présente montre que le blé fait de longues racines dans l'eau qui a subi deux distillations et qu'il n'en forme pas dans l'eau non distillée de nouveau, ni dans l'eau qui a séjourné au contact du cuivre, même quand elle forme la moitié, le cinquième, le dixième ou le vingtième du volume total.

(¹) Il a fallu filtrer l'eau restée au contact du plomb, qui s'était troublée; après filtration, elle est restée limpide.

» L'eau cuivreuse est également fatale au lupin blanc, même quand elle est étendue de moitié ou des quatre cinquièmes d'eau pure; quand on mélange l'eau cuivreuse avec les mêmes proportions d'eau de fontaine, les racines commencent à s'allonger, mais elles ne prennent leurs dimensions normales qu'autant qu'on les frotte avec du carbonate de chaux, qui arrête sans doute au passage les traces de cuivre que l'eau a pu prendre.

» Tous les essais que nous avons tentés pour caractériser le cuivre dans l'eau distillée ont échoué tant que nous n'avons pas poussé très loin la concentration; en cherchant dans les derniers 10^{cc}, résidus de la distillation de 10^{lit} de notre eau distillée, nous avons obtenu, après addition de quelques gouttes d'acide azotique, un louche par l'hydrogène sulfuré et une légère coloration par le ferrocyanure. En comparant la coloration par l'hydrogène sulfuré de notre résidu à celles que donnent des dissolutions extrêmement diluées de sulfate de cuivre, on a évalué à 0^{mgr}, 1 ou 0^{mgr}, 2 la quantité de cuivre contenue dans 1^{lit} de notre eau distillée. A un ou deux dix-millionièmes, le cuivre arrête le développement des racines du blé ou du lupin blanc ou jaune; il est donc extrêmement toxique, un peu plus même que ne l'a reconnu M. Coupin dans un travail récent (1).

» Il est d'autant moins douteux que le cuivre soit l'agent nocif qui arrête les germinations dans l'eau distillée, qu'on voit dans le Mémoire de J. Böhm, origine des présentes recherches, que, dans le désir de soustraire complètement l'eau distillée à l'action de la chaux employée à la fabrication du verre, il conservait l'eau distillée d'expériences dans un vase de cuivre argenté, et il suffit de supposer que la couverture d'argent n'ait pas été absolument continue, qu'en quelques points l'eau ait été en contact avec le cuivre, pour expliquer tous ses insuccès.

» On sait, depuis longtemps, que les végétaux inférieurs sont très sensibles à l'action de traces impondérables de cuivre; Nægeli notamment cite la curieuse expérience suivante : les *Spyrogyra* périssent dans de l'eau où séjourne une pièce d'or; l'or pur, au contraire, n'exerce aucune action. Les traces de cuivre abandonnées par l'alliage monétaire se fixent sur le verre; car si l'on enlève la pièce d'or, l'eau où elle était plongée, qu'on la remplace par de l'eau pure, celle-ci reste toxique pour les *Spyrogira*. Il faut que le vase ait été lavé à l'acide pour qu'elles puissent y vivre (2).

» L'eau distillée dans des alambics de cuivre peut donc entraîner des

(1) *Comptes rendus*, t. CXXVII, p. 400.

(2) *Ann. agr.*, t. XX, p. 157.

traces de métal qui la rendent vénéneuse, même pour les végétaux supérieurs au moment où ils commencent leur évolution; il est bien à remarquer cependant que, si les graines en germination sont nombreuses dans un volume d'eau restreint, l'évolution s'accomplit normalement; la dose de cuivre contenue dans l'eau, mortelle pour une seule plante, devient inoffensive pour trente ou quarante; leurs racines s'emparent du cuivre; car, lorsqu'on remplit des tubes avec l'eau où elles ont vécu plusieurs jours, on voit les graines y croître régulièrement.

» Des faits que nous venons de rappeler il semble qu'on puisse tirer les conclusions suivantes :

» 1° Les graines en germination forment des racines et commencent leur évolution dans l'eau absolument privée de chaux;

» 2° Le développement des racines des graines en germination s'arrête dans l'eau distillée quand elle renferme des traces impondérables de cuivre;

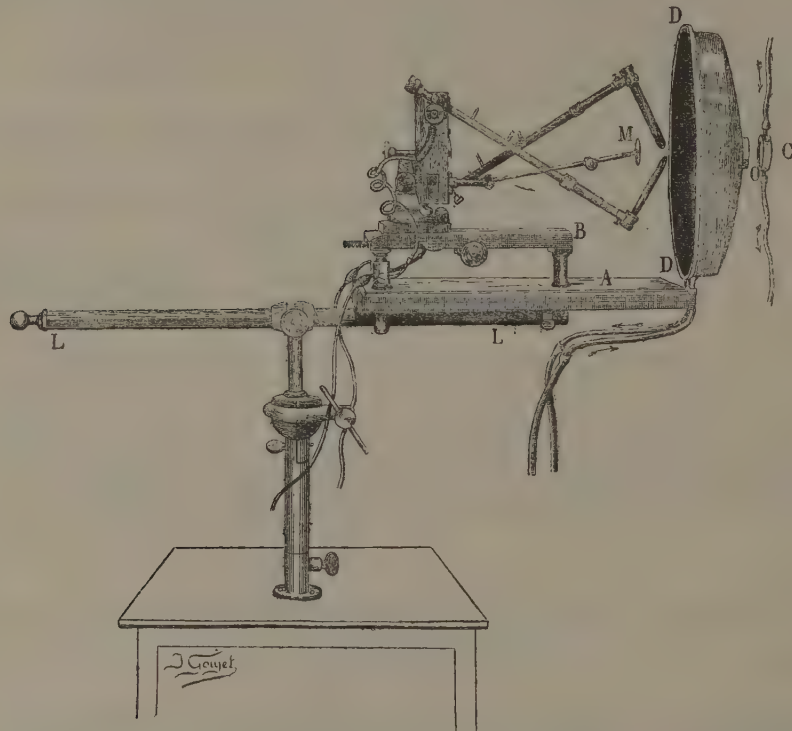
» 3° Les êtres vivants : champignons, algues, graines des végétaux supérieurs en voie de germination, sont des réactifs infiniment plus sensibles que tous ceux qu'on emploie dans le laboratoire, et décèlent la présence de quantités infinitésimales d'un métal comme le cuivre, qu'on ne peut caractériser par les réactions chimiques habituellement employées. »

PHOTOTHÉRAPIE. — *Appareil photothérapique sans condensateur.* Note de
MM. LORTET et GENOUD.

« Quand on se sert de l'arc voltaïque comme source lumineuse dans l'application de la méthode photothérapique, l'appareil employé par Finsen et celui dont nous avons proposé l'usage (voir notre Communication du 4 février) concentrent les rayons lumineux à l'aide de condensateurs. Avec ce dispositif, le *rendement* pour le but qu'on se propose est relativement minime, car il en résulte une déperdition considérable de radiations chimiques, plus ou moins retenues par les milieux formant les condensateurs. Au point maximum de concentration, on obtient une zone de la grandeur d'une pièce de un franc environ, zone qui représente l'élément actif auquel il faut exposer les parties à traiter pendant un laps de temps variant entre une heure et une heure un quart, pour voir se produire l'effet curatif.

» Nous avons cherché à supprimer les condensateurs : pour cela, il fallait rendre utilisables les rayons lumineux le plus près possible de leur ori-

gine, avant leur dispersion, le degré de concentration augmentant naturellement à mesure qu'on se rapproche de la source lumineuse. Nous y avons pleinement réussi avec le dispositif que nous avons imaginé et que représente la figure ci-dessous.



» L'arc électrique à courant continu est produit entre deux charbons formant un angle suffisant pour que le cratère du charbon positif projette la plus grande partie de la lumière suivant un cône dont l'axe passerait par le centre de l'orifice O de DD, sorte de cuvette oblongue à double fond, dont les parois distantes de 6 à 7 millimètres laissent un espace vide dans lequel circule de l'eau froide, ce qui empêche l'échauffement de DD remplissant le rôle d'écran percé d'un orifice par lequel passe la lumière. Un système de bras articulés et de vis permet le réglage de l'arc, que l'on peut approcher plus ou moins de O.

» Quand l'appareil fonctionne, l'arc est amené à une distance de 1 à 2 centimètres de l'orifice. Les charbons sont masqués par les rebords de DD. Le petit miroir M empêchant toute projection de lumière en arrière, l'arc n'est donc éclairant que par sa partie antérieure.

» En avant de l'orifice O se fixe un petit appareil C, sorte d'obturateur creux (nous

l'avons représenté séparé sur la figure), limité sur ses deux faces par un disque de cristal de roche; dans l'intérieur circule un courant d'eau froide.

» L'expérience nous a appris qu'on peut approcher l'arc à une distance de 4^{cm} à 5^{cm} de cet obturateur, *sans que celui-ci s'échauffe*. Il laisse assurément passer la plus grande partie des radiations calorifiques. *Mais, toute partie suffisamment appliquée contre le disque postérieur (par rapport à l'arc) de façon à faire corps avec lui, étant de ce fait constamment rafratchie, est complètement soustraite à l'action des radiations calorifiques, rien par contre n'entravant celle des radiations chimiques.*

» L'ensemble de l'appareil est monté sur une tige LL mobile en tous sens; l'arc employé consomme de 8 à 10 ampères à 40 ou 45 volts.

» En dehors de toute question de commodité et d'économie, les résultats obtenus sont les suivants :

» 1. Suivant la dimension de l'obturateur, la zone active peut varier dans les dimensions de 1^{cm} à 6^{cm} de diamètre. (Les appareils à condensateurs ne donnent qu'une zone active de la grandeur d'une pièce de un franc.)

» 2. L'intensité photochimique de cette zone est suffisante pour que le temps d'exposition nécessaire pour obtenir le résultat curatif désiré ne dépasse pas quinze à vingt minutes (au lieu de une heure à une heure quinze, temps de pose indispensable avec les appareils déjà cités). Il est probable, du reste, qu'on pourra diminuer encore la durée de cette exposition.

» L'appareil dont nous venons d'exposer sommairement le fonctionnement permettra donc de réduire, dans des proportions considérables, la durée du traitement photothérapique, seule objection justifiée faite jusqu'à maintenant à l'emploi de cette méthode. »

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, un « *Traité théorique et pratique d'Électrométallurgie* », par M. *Adolphe Minet*. (Présenté par M. Mascart.)

La **SOCIÉTÉ DES AMIS DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES DE POLTAVA** adresse à l'Académie ses respectueuses condoléances à l'occasion de la mort de M. *Ch. Hermite*.

ASTRONOMIE. — *Observations des variations d'éclat de la planète Éros faites à l'observatoire de Lyon.* Note de MM. GUILLAUME, LE CADET et LUIZET, présentée par M. Lœwy.

« Les variations d'éclat de la planète Éros ont été suivies à l'observatoire de Lyon par MM. Le Cadet (L. C.) à l'équatorial coudé ($0^m,32$), Guillaume (J. G.) et Luizet (M. L.) à l'équatorial Brunner ($0^m,16$),

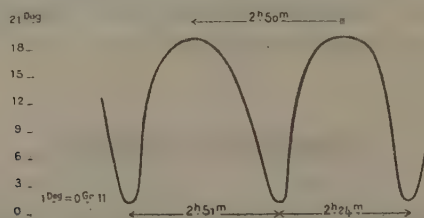
» La méthode employée par ces trois observateurs est celle d'Argelande.

» Les observations, commencées chaque soir dès que la nuit le permettait, ont été faites sans interruption jusqu'au moment où, la planète arrivant trop près de l'horizon, les comparaisons devenaient incertaines.

» On a ainsi obtenu, pour chaque soirée, une courbe de lumière dont on a tiré les heures des maxima et minima correspondants.

» Le Tableau qui suit résume ces observations : les résultats y sont groupés en deux séries se rapportant aux époques tropiques d'ordre pair et impair à partir d'une certaine date, conformément à la remarque, faite par M. André, que la durée totale de la période de variation d'Éros comprenait deux maxima et deux minima ; l'accord presque constant des valeurs individuelles, surtout pour les minima, est intéressant à signaler.

» La variation totale d'éclat de la planète est environ de deux grandeurs



et la courbe de lumière ci-jointe, sans être définitive, donne une représentation assez approchée de la variation actuelle d'Éros.

Minimum I.				Minimum II.			
Heure (T.M. Paris).				Heure (T.M. Paris).			
Dates.	J.G.	L.C.	M.L.	Dates.	J.G.	L.C.	M.L.
	^h ^m	^h ^m	^h ^m		^h ^m	^h ^m	^h ^m
1901, février 20.	7.55	7.56	8. 0	1901, février 20.	10.50	10.51	10.50
21.	10.14	10.15	10.14	21.	7.55	7.54	7.53

Minimum I.				Minimum II.			
Heure (T.M. Paris).				Heure (T.M. Paris).			
Dates.	J. G.	L. C.	M. L.	Dates.	J. G.	L. C.	M. L.
	^h ^m	^h ^m	^h ^m		^h ^m	^h ^m	^h ^m
1901, février 22.	7.26	7.25	7.27	1901, février 22.	10.11	10.12	10.12
23.	9.40	9.40	9.42	23.	7.18	7.15	7.17
25.	9. 9	9.10	9. 8	25.	12. 2	12. 0	12. 2
27.	»	8.32	8.33	26.	9. 8	9. 8	9.10
				27.	»	11.20	11.23

Maximum I.				Maximum II.			
Heure (T.M. Paris).				Heure (T.M. Paris).			
Dates.	J. G.	L. C.	M. L.	Dates.	J. G.	L. C.	M. L.
	^h ^m	^h ^m	^h ^m		^h ^m	^h ^m	^h ^m
1901, février 20.	9.15	9.16	9.16	1901, février 21.	9.12	9. 5	9.12
21.	11.42	11.26	11.45	22.	11.33	11.20	11.35
22.	8.38	8.40	8.35	23.	8.25	8.38	8.18
23.	10.55	10.58	10.55	25.	»	8.18	»
25.	10.37	10.30	10.36	26.	10.20	10.25	10.20
26.	7.35	7.34	7.44				
27.	»	10. 0	9.53				

ASTRONOMIE. — *Sur les époques tropiques de la période de variation d'éclat de la planète Éros.* Note de M. M. LUIZET, présentée par M. Loëwy.

« Si nous désignons par m_1 , M_1 , m_2 , M_2 les deux minima et les deux maxima compris dans chaque période de variation lumineuse d'Éros, la discussion des observations d'éclat de cette planète, faites à l'observatoire de Lyon par MM. Guillaume, Le Cadet et Luizet, et dirigée d'après la méthode adoptée pour les étoiles doubles photométriques, conduit aux résultats suivants :

» 1° Les intervalles de temps ($m_2 - m_1$) et ($m_1 - m_2$) diffèrent notablement l'un de l'autre; il en est de même des intervalles ($M_2 - M_1$) et ($M_1 - M_2$). On trouve, en effet :

$$\begin{aligned}
 m_2 - m_1 &= 0,119 = 2.51, \\
 m_1 - m_2 &= 0,100 = 2.24, \\
 M_2 - M_1 &= 0,118 = 2.50, \\
 M_1 - M_2 &= 0,101 = 2.26;
 \end{aligned}$$

» 2° Les durées d'accroissement de lumière entre m_1 et M_1 et entre

m_2 et M_2 diffèrent peu :

$$M_1 - m_1 = 0,056 = 1.20,$$

$$M_2 - m_2 = 0,054 = 1.18,$$

tandis que les durées des diminutions d'éclat entre M_1 et m_2 et entre M_2 et m_1 sont, au contraire, assez différentes :

$$m_2 - M_1 = 0,063 = 1.31,$$

$$m_1 - M_2 = 0,046 = 1.6;$$

» 3° La durée totale P de la période est :

$$0^1,2195 = 5^h 16^m,1 \text{ d'après les minima}$$

et

$$0^1,2196 = 5^h 16^m,2 \text{ d'après les maxima;}$$

soit

$$P = 5^h 16^m,15;$$

» 4° Les éléments provisoires donnant les époques successives des minima m_1 et m_2 sont, en temps moyen astronomique de Paris,

$$\begin{array}{rcl} 1901. \text{ Février } 20 \dots\dots & 7^h 57 & \} \\ & 20 \dots\dots & 10^h 48 \end{array} \left\{ + 5^h 16^m,15 \text{ E.} \right.$$

Dans une prochaine Communication nous donnerons la discussion des éclats eux-mêmes. »

ASTRONOMIE. — *Variations d'éclat de la planète Éros.* Note de
M. BAILLAUD, présentée par M. Lœwy.

« Les variations d'éclat de la planète Éros, mesurées par M. Rossard, ont été discutées à l'observatoire de Toulouse.

» Il en résulte que la période entre les maximums d'éclat est égale à celle déduite des minimums; elle est de $2^h 23^m,1$.

» Le minimum normal d'éclat a eu lieu le 14 février, à $9^h 31^m$, temps moyen de Toulouse; le maximum normal, le même jour, à $10^h 36^m$. Du minimum au maximum il s'est écoulé 65 minutes, tandis que l'intervalle du maximum au minimum serait de 78 minutes. Toutefois les observations sont presque aussi bien représentées par l'hypothèse de neuf périodes exactes dans la durée adoptée pour dix; dans ce cas, les demi-périodes seraient presque égales. »

ASTRONOMIE. — *Éléments du système formé par la planète double Éros.*

Note de M. **Ch. ANDRÉ**, présentée par M. Lœwy.

« Les constantes de la courbe de lumière, données par M. Luizet, conduisent pour le système d'Éros aux éléments suivants :

- 1° Durée de la révolution..... $5^h 16^m, 15$
- 2° Excentricité..... $0,0569$
- 3° Longitude du périastre comptée à partir de la ligne des nœuds. $162^{\circ}, 45$
- 4° Le demi-grand axe est fort peu supérieur à la somme des rayons des deux astres supposés sphériques.
- 5° La densité moyenne du système par rapport au Soleil est..... $2,4$
- 6° Les dimensions des deux corps supposés sphériques sont fort peu différentes : leur rapport serait compris entre $\frac{3}{2}$ et 1.
- 7° Ces astres seraient des ellipsoïdes très allongés ; leur aplatissement, dans l'ellipse méridienne, paraît être voisin de $\frac{1}{2}$.

» Je ferai remarquer que :

» 1° La durée de révolution du satellite d'Éros est voisine de celle de Phobos ($7^h 39^m$).

» 2° L'excentricité est presque égale à celle de l'orbite lunaire ($0,0549$).

» 3° La densité moyenne de ce système est de l'ordre de celle de Mars ($2,8$).

» 4° L'aplatissement est en dehors de tous ceux que nous connaissons jusqu'ici : je me réserve de revenir sur ce sujet dans une prochaine Communication. »

ASTRONOMIE. — *Sur la période de variabilité d'éclat de la planète Éros, d'après des déterminations faites à l'observatoire de Toulouse.* Note de M. **L. MONTANGERAND**, présentée par M. Lœwy.

« Annoncée comme probable par une Note du Dr Egon von Oppolzer, de Potsdam, la variabilité d'Éros est maintenant entièrement confirmée par diverses Communications parues aux *Comptes rendus* (18 février) et aux *Astronomische Nachrichten*, n° 3688.

» Des recherches photographiques sur ce sujet ont été entreprises à

Toulouse, à l'Instrument de la Carte du Ciel, et seront poursuivies jusqu'à la fin de l'opposition de la planète. Les résultats en seront publiés ultérieurement.

» Mais il est utile de dire, dès maintenant, qu'une pose obtenue le 16 février donnait, pour la demi-période de décroissance, d'un maximum au minimum suivant, une durée supérieure à une heure. Un autre cliché longuement posé, fait à la date du 23 février, permet d'attribuer à la période entière une durée d'environ deux heures et demie.

» La comparaison des clichés en question avec d'autres, obtenus à des dates éloignées, pourra sans aucun doute fixer sur la valeur de la période cherchée, car la mesure des traînées se fait avec une précision de quelques minutes.

» Voici, en attendant, les résultats de comparaisons visuelles d'Éros aux étoiles voisines, indiquées pour les dates suivantes dans ce Tableau :

	BD.	N°.	Grandeur d'après BD.
1901 février 23.....	+16°	712	9,4
	+16	719	9,5
	+16	720	9,3
» 25.....	+15	784	9,5
» 27.....	+15	815	9,5
	+14	907	9,3

» Le maximum d'éclat de la planète a été constaté aux moments ci-dessous :

Février 23	8 ^h 30 ^m	temps moyen de Toulouse.
» 25	7.35	»
» 27	6.57	»

» La grandeur était alors 9,5 environ. Les intervalles respectifs des maxima observés sont : 2825^m et 2842^m. Or, d'après la remarque contenue dans la Note de M. Rossard (*Comptes rendus* du 18 février) qu'il y a un peu plus de 10 périodes de variation dans un jour, on peut rechercher quelle serait la durée de cette période, en admettant alors qu'il y en ait 20 du 23 au 25 et du 25 au 27 février. On trouvera ainsi, pour la période, les durées respectives : 2^h 21^m et 2^h 22^m. On voit que ces nombres concordent absolument avec ceux déjà obtenus à Toulouse. Il y a lieu de croire que 2^h 22^m représentent bien l'amplitude de la période de variabilité. »

ASTRONOMIE. — *Sur la nouvelle étoile de Persée.* Note de M. M. LUIZET, présentée par M. Lœwy.

« Je donne ici quelques éclats de cette Nova, déduits de comparaisons faites à α Taureau, β Gémeaux, α Persée et γ Cassiopée, en adoptant pour grandeurs de ces étoiles celles données par la *Connaissance des Temps* :

Février	26 à	8.45 ^{h m}	1,1 ^{gr}
	27 à	9. 5.....	1,5
	27 à	10.20.....	1,9
	27 à	11.20.....	2,0
	27 à	11.40.....	2,1
	27 à	12. 0.....	2,1
Mars	1 à	8.45.....	2,1 à 2,2

ASTRONOMIE. — *Observations de l'étoile nouvelle de Persée.*
Note de M. H. DESLANDRES, présentée par M. Janssen.

« Le 23 février, l'observatoire de Meudon recevait une dépêche annonçant une étoile nouvelle dans la constellation de Persée.

» Je me suis proposé d'étudier avec soin le spectre de l'étoile; car c'est l'analyse spectrale qui fournit sur ces astres singuliers les renseignements les plus complets et les plus variés.

» La première étoile temporaire étudiée au spectroscopie est l'étoile de 1866, T de la Couronne. Son spectre, relevé par sir Huggens, était caractérisé par les raies de l'hydrogène brillantes et larges, qui ont été reconnues plus tard absolument semblables dans les protubérances éruptives du Soleil.

» La suivante, apparue en 1876 dans le Cygne, a montré un spectre continu rehaussé par les raies brillantes des protubérances solaires, au moment de son maximum. Puis, lorsque l'étoile a décliné, elle s'est débarrassée peu à peu de la partie continue du spectre et, à la fin, a montré seulement les raies caractéristiques des nébuleuses.

» L'étoile nouvelle de 1885 a donné seulement un spectre continu.

» Enfin la suivante, celle de 1893, apparue dans le Cocher, a été étudiée avec des appareils plus puissants que les précédents, et avec les méthodes

qui assurent, grâce à l'aide de la Photographie, la mesure exacte des vitesses radiales. Le spectre était continu avec les raies de l'hydrogène et du calcium; mais chacune de ces raies était double, une des composantes étant noire et déplacée vers le violet, l'autre étant brillante et déplacée vers le rouge. L'intervalle des deux raies correspondait à une vitesse radiale de près de 1000^{km} par seconde et pouvait s'expliquer par l'existence de deux astres marchant l'un vers l'autre avec une énorme vitesse. A la fin, le spectre s'est transformé en celui des nébuleuses.

» Cependant l'observation de la nouvelle étoile de Persée a été contrariée par un mauvais temps persistant, Le 26 février, entre des éclaircies, on a dû faire deux photographies du spectre; de même le 28 février. Le spectroscopie est celui que j'ai organisé pour l'étude des vitesses radiales des étoiles. Il a été employé avec la dispersion moyenne de deux prismes de flint léger. Les observations ont été faites avec le concours de M. Millochau, aide-astronome, et de M. Burson, assistant.

» Je présente à l'Académie un positif agrandi du spectre. Il montre le spectre de l'étoile encadré entre les deux moitiés d'un spectre terrestre de comparaison qui comprend les raies du fer, du calcium, de l'hydrogène, de l'hélium et de l'air.

» Le spectre apparaît, au premier abord, formé par des raies brillantes, extrêmement larges, assimilables à des bandes. On distingue nettement des bandes qui correspondent aux raies H_{α} (¹), H_{β} , H_{γ} , H_{δ} , H_{ϵ} de l'hydrogène et aux raies H_{ca} et K_{ca} du calcium. Les raies de l'hydrogène sont d'autant plus larges et diffuses qu'elles sont plus réfrangibles. Pour toutes ces raies bandes, le milieu de la bande est déplacé vers le rouge par rapport à la raie terrestre. D'autres raies bandes aussi se montrent en particulier dans le vert, le bleu et l'indigo; elles seront étudiées ultérieurement.

» Un examen plus minutieux montre sur le bord violet de chaque raie bande précédente une large plage noire. Aussi peut-on considérer le spectre de cet astre comme semblable à celui de la Nouvelle du Cocher, avec cette différence que, dans la Nouvelle de cette année, les raies brillantes et noires sont beaucoup plus larges (²).

(¹) Dans la partie lumineuse, on aperçoit la raie rouge H_{α} très intense, et une bande jaune faible, voisine des raies D_1 , D_2 du sodium, qui se détachent sur un faible spectre continu. La raie H_{α} présente comme H_{β} deux raies noires.

(²) J'ai cité particulièrement les raies de l'hydrogène et du calcium; mais si l'on

» Sur l'épreuve, la bande H_{β} de l'hydrogène offre les détails suivants :

» Elle a trois maxima de lumière : l'un, qui est le plus intense, déplacé vers le violet (environ -600^{km} par seconde); le deuxième, au milieu, qui est à peine déplacé, et le troisième déplacé vers le rouge (environ $+1000^{\text{km}}$). Autrement on peut considérer la bande comme unique avec deux raies noires diffuses, qui correspondent aux intervalles des maxima précédents, et sont, l'une déplacée vers le violet (vitesse -300^{km} environ) et l'autre déplacée vers le rouge (vitesse $+550^{\text{km}}$).

» Les raies de l'hydrogène, plus réfrangibles que H_{β} , ont des divisions semblables, mais à peine perceptibles.

» Les raies H_{ca} et K_{ca} , d'autre part, présenteront chacune une raie noire, fine et nette; ce sont les seules raies nettes du spectre; elles sont déplacées un peu vers le rouge; mais la Terre actuellement s'éloigne de Persée; si l'on tient compte du mouvement de la Terre, la vapeur qui produit ces raies a une faible vitesse par rapport à notre Soleil.

» Tels sont les premiers résultats de cette étude. Comment les interpréter ?

» Une première explication est la suivante : L'astre nouveau présente au moins trois masses de gaz sous une pression notable qui ont, par rapport à nous, des vitesses différentes. Une des masses a une faible vitesse et renferme de l'hydrogène et du calcium. Les deux autres ne contiennent que de l'hydrogène; de plus, l'une des deux s'approche, alors que l'autre s'éloigne. Les vitesses de ces deux dernières masses sont très grandes en valeur absolue, mais sont différentes selon que ces masses sont supposées correspondre dans le spectre à des parties brillantes ou à des parties noires des raies bandes.

» Une autre explication ne fait pas intervenir le principe de Doppler Fizeau, ou le fait intervenir d'une façon secondaire. Elle suppose non trois masses de gaz, mais une seule masse de gaz à très haute pression qui se meut à peine par rapport au Soleil et est subitement le siège de phénomènes électriques intenses. La haute pression, d'après les expériences de MM. Humphreys et Mohler, complétées par M. Wilsing, produit à la fois l'élargissement des raies et le déplacement de la raie bande vers le rouge.

» M. Wilsing a fait éclater l'étincelle disruptive dans l'eau entre des électrodes métalliques, et a noté les changements des raies métalliques.

examine les autres raies bandes du spectre, on trouve que ces raies bandes se retrouvent dans le spectre de la Nouvelle de 1893, mais très amincies.

Outre le déplacement de l'ensemble vers le rouge, il a reconnu que l'extrémité de la raie élargie du côté rouge est plus diffuse et plus faible, et que la raie élargie a plusieurs maxima diffus. Or ces trois détails caractéristiques se retrouvent dans les raies de l'étoile nouvelle de Persée.

» Cette seconde explication est plus simple. Mais peut-elle s'accorder, comme le suppose M. Wilsing, avec le spectre continu que, d'après les expériences anciennes de M. Cailletet, les gaz donnent aux très hautes pressions? Cette explication permettrait peut-être, d'ailleurs, de tout ramener à un corps unique, de grande masse et de grande densité, dont la surface solidifiée serait brusquement rompue et donnerait accès aux gaz et à la chaleur du noyau.

» Mais une étude expérimentale plus complète est nécessaire pour décider entre les explications qui se présentent à l'esprit.

» *Addition.* — Une épreuve du spectre de la nouvelle étoile, obtenue le 3 mars dans le jaune et le vert, montre trois raies, bandes vertes brillantes, qui correspondent, la moins réfrangible au triplet vert du magnésium, et les deux autres aux raies $\lambda 501$ et $\lambda 492$ du parhélium. »

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur une certaine surface du troisième ordre.*

Note de M. D.-TH. EGOROV.

« Je viens de signaler une classe assez étendue de surfaces qui admettent une déformation continue avec conservation d'un système conjugué (*Comptes rendus*, p. 302 de ce Volume). On obtient toutes les surfaces de cette classe en appliquant la transformation de K.-U. Peterson (*loc. cit.*) à la surface tétraédrale du dix-huitième ordre :

$$(1) \quad \begin{cases} x = A_1(u - s_1)^{\frac{3}{2}}(v - s_1)^{\frac{3}{2}}, \\ y = A_2(u - s_2)^{\frac{3}{2}}(v - s_2)^{\frac{3}{2}}, \\ z = A_3(u - s_3)^{\frac{3}{2}}(v - s_3)^{\frac{3}{2}}, \end{cases}$$

qui est l'une des plus simples de la classe considérée.

» Je vais compléter mes résultats en déterminant la surface *associée* ⁽¹⁾ à la déformation infiniment petite de l'espèce considérée (on obtient une

(¹) BIANCHI, *Lezioni di Geometria differenziale*.

telle déformation en supposant infiniment petit le paramètre arbitraire désigné par σ dans ma Note citée). Il suffit d'ailleurs de considérer la déformation de la surface tétraédrale (1), la transformation de M. Peterson laissant invariable la surface associée. Pour déterminer effectivement la surface cherchée, on n'a qu'à construire l'ensemble des douze surfaces de M. Darboux (1) en prenant pour surface initiale S la surface tétraédrale (1) et en considérant la déformation infiniment petite qui vient d'être définie. La surface A_1 (*loc. cit.*) de cet ensemble est précisément la surface cherchée; elle est définie par l'équation

$$(2) \quad \left(\frac{x}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{y}{m_2}\right)^2 + \left(\frac{z}{m_3}\right)^2 - 2\frac{xyz}{m_1 m_2 m_3} = 1,$$

où l'on a désigné par m_1, m_2, m_3 trois constantes proportionnelles respectivement à

$$\frac{A_1}{(s_2 - s_3)^2}, \quad \frac{A_2}{(s_3 - s_1)^2}, \quad \frac{A_3}{(s_1 - s_2)^2},$$

» La surface (2) est une surface du troisième ordre à quatre points doubles (points coniques)

$$(m_1, m_2, m_3), (m_1, -m_2, -m_3), (-m_1, m_2, -m_3) \text{ et } (-m_1, -m_2, m_3),$$

ce que l'on reconnaît aisément en transportant l'origine des coordonnées dans l'un de ces points. Les lignes asymptotiques de la surface (2) correspondent au système conjugué $u = \text{const.}$, $v = \text{const.}$ de la surface (1), la correspondance étant celle par plans tangents parallèles. Les expressions des cosinus de la normale à la surface (2) étant les mêmes que celles de la surface (1), on reconnaît immédiatement que lesdits cosinus sont proportionnels aux trois fonctions

$$(3) \quad \begin{cases} \theta_1 = \frac{s_2 - s_3}{A_1} \frac{\sqrt{u - \varphi}}{\sqrt{(u - s_1)(\varphi - s_1)}}, & \theta_2 = \frac{s_3 - s_1}{A_2} \frac{\sqrt{u - \varphi}}{\sqrt{(u - s_2)(\varphi - s_2)}}, \\ \theta_3 = \frac{s_1 - s_2}{A_3} \frac{\sqrt{u - \varphi}}{\sqrt{(u - s_3)(\varphi - s_3)}}, \end{cases}$$

qui vérifient une même équation linéaire

$$(4) \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial u \partial \varphi} = \frac{1}{4(u - \varphi)^2} \theta.$$

(1) *Leçons sur la Théorie générale des surfaces*, t. IV, p. 48-72.

» La surface (2) appartient à la classe des surfaces dont la courbure totale K s'exprime en fonction des paramètres u, v des lignes asymptotiques de la manière suivante :

$$(5) \quad K = - \frac{1}{[\varphi(u) + \psi(v)]^2}.$$

» Cela résulte de la formule générale (1)

$$K = - \frac{1}{(\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2)^2}$$

et des expressions (3) des quantités θ_i ; ce résultat est d'ailleurs évident *a priori*, d'après les recherches de M. Cosserat (2). La classe des surfaces (5) a été étudiée par M. Bianchi, qui en a indiqué plusieurs propriétés intéressantes (3). En particulier, si l'on détermine une surface S_1 correspondant avec orthogonalité des éléments linéaires à une surface S de la classe considérée et que l'on mène par les points de S_1 des droites parallèles aux normales de S , on obtient une congruence rectiligne (g) qui peut être considérée comme une congruence cyclique d'une infinité de manières différentes. La détermination des congruences (g) correspondant à la surface (2) revient à l'intégration de l'équation (4); en utilisant les solutions entières de cette équation on parviendra aux congruences (g) algébriques.

» Le nombre de surfaces de la classe (5) que l'on connaît explicitement est d'ailleurs assez restreint; c'est pourquoi j'ai pensé qu'il y avait quelque intérêt à signaler la surface si simple (2) appartenant à la classe considérée. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les systèmes complets d'équations aux dérivées partielles*. Note de M. EDMOND MAILLET, présentée par M. Jordan.

« Dans une précédente Communication nous avons, en particulier (4), énoncé un théorème relatif aux systèmes complets d'équations linéaires

(1) DARBOUX, *Leçons sur la Théorie générale des surfaces*, t. IV, p. 29, 30.

(2) *Comptes rendus*, 1891.

(3) *Sopra alcune nuove classi di superficie e di sistemi tripli ortogonali* (*Annali di Matematica*, 2^e série, t. XVIII).

(4) *Comptes rendus*, mai et juin 1900. — Voir aussi *Journal de Mathématiques*, 1901, p. 50 et suivantes.

aux dérivées partielles définissant deux divisions P et Q de l'espace R_n invariables par un groupe transitif G de Lie.

» On peut établir un théorème tout à fait analogue qui ne fait pas intervenir la théorie des groupes finis continus de transformations de Lie.

» THÉORÈME. — Soient

$$(1) \quad \begin{cases} Y_1 = 0, & \dots, & Y_p = 0, \\ Z_1 = 0, & \dots, & Z_q = 0, \end{cases}$$

deux systèmes complets

$$(2) \quad \begin{cases} \Omega_1, & \dots, & \Omega_{n-p}, \\ O_1, & \dots, & O_{n-q}, \end{cases}$$

deux systèmes de solutions indépendantes de ces deux systèmes. Les conditions nécessaires et suffisantes pour que l'ensemble des équations (1) forme un système complet à $p + q - s$ équations sont que l'ensemble des fonctions (2) comprenne $n - s$ fonctions indépendantes et que les deux systèmes complets (1) aient $n - (p + q - s)$ solutions communes.

» Ce théorème peut être établi et énoncé en faisant intervenir des considérations géométriques :

» THÉORÈME. — Soient

$$(1) \quad \begin{cases} Y_1 = 0, & \dots, & Y_p = 0, \\ Z_1 = 0, & \dots, & Z_q = 0 \end{cases}$$

deux systèmes complets

$$(2) \quad \begin{cases} \Omega_1, & \dots, & \Omega_{n-p}, \\ O_1, & \dots, & O_{n-q}, \end{cases}$$

deux systèmes de solutions indépendantes de ces deux systèmes

$$\begin{array}{llll} P, & \Omega_1 = x_1, & \dots, & \Omega_{n-p} = x_{n-p}, \\ Q, & O_1 = a_1, & \dots, & O_{n-q} = a_{n-q}, \end{array}$$

les deux divisions de l'espace correspondantes. Par tout point Π_0 de l'espace passe une multiplicité P_0 de P et une Q_0 de Q. La condition nécessaire et suffisante pour que l'ensemble des équations (1) forme un système complet de $p + q - s$ équations est que, quel que soit le point Π_0 (de position générale), le lieu R des multiplicités Q qui rencontrent P_0 coïncide avec le lieu des multiplicités P qui rencontrent Q_0 ; l'ensemble des lieux R est alors une division de

l'espace à $p + q - s$ degrés de liberté,

$$\varphi_1 = \text{const.}, \quad \dots, \quad \varphi_{n-(p+q-s)} = \text{const.},$$

les premiers membres de ces équations formant un système de solutions indépendantes du système (1) (1). »

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Pour obtenir des rayons de courtes longueurs d'onde on peut utiliser l'effluve électrique, source intense de rayons violets et ultra-violets.* Note de M. S. LEDUC, présentée par M. d'Arsonval.

« Le dispositif, à cet effet, consiste en un condensateur ayant pour diélectrique une lame transparente de celluloid ou une mince lame de verre; une armature est formée d'une feuille de métal (aluminium) percée d'un orifice circulaire de 2^{cm} à 4^{cm} de diamètre; une sphère métallique de 2^{cm} à 3^{cm} de diamètre, appliquée sur le diélectrique en un point correspondant au milieu de l'orifice, forme l'autre armature.

» Lorsque ce condensateur est soumis à des charges et à des décharges rapides, les deux faces de la plaque diélectrique sont, au niveau de l'orifice de l'armature, recouvertes d'une effluve, siège d'une émission intense de rayons chimiques, violets et ultra-violets, purs de tout mélange avec des rayons calorifiques et lumineux. Ces rayons peuvent être recueillis par des lentilles de quartz ou de verre et réunis en foyer. Nous avons déjà fait connaître leur nature et leurs propriétés dans une Note antérieure (*Comptes rendus*, séance du 12 juin 1899); le dispositif actuel donne une émission bien plus considérable.

» Ces rayons, très absorbables par le verre et par l'air, provoquent avec intensité la fluorescence et, à une petite distance, donnent aux écrans au platinocyanure de baryum un éclat comparable à celui que leur communiquent les rayons Röntgen. Sans concentration du faisceau, on obtient des actions photographiques qui dépassent en intensité celle de la lumière du Soleil avec tous ses rayons. Le procédé est particulièrement simple et commode pour soumettre les tissus anémiés à l'influence des rayons de courtes longueurs d'onde (traitement Finsen); on comprime les tissus avec une lame de quartz encadrée dans une plaque d'ébonite, on applique le

(1) Comp. GOURSAT, *Leçons sur la Théorie des équations aux dérivées partielles du premier ordre.* Paris, 1891.

condensateur, la perforation de l'armature encadrant la lame de quartz; la sphère forme l'armature externe, *les rayons produits arrivent aux tissus n'ayant à traverser que la mince lame de quartz du compresseur*, évitant ainsi l'absorption par l'air, les lentilles et les milieux absorbants et réfrigérants, absorption si considérable pour les rayons de courtes longueurs d'onde.

» On anime le condensateur en mettant la sphère en communication avec l'armature externe d'une bouteille de Leyde dont l'armature interne communique avec l'un des pôles d'une bobine d'induction donnant au moins 6^{cm} d'étincelle. Un détonateur, entre la bobine et la bouteille de Leyde, permet de régler facilement le courant. L'autre pôle de la bobine communique avec l'armature interne d'une bouteille dont l'armature externe est mise au sol.

» On peut également animer le condensateur avec une machine à influence. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la propagation des oscillations hertziennes dans l'eau.*

Note de M. C. GUTTON, présentée par M. H. Poincaré.

« Lorsque les propriétés électriques et magnétiques d'un milieu isolant ne dépendent que de sa constante diélectrique, la longueur d'onde d'un résonateur reste la même, quand on la mesure d'abord dans l'air, puis dans ce milieu. Cette proposition a été déduite par M. Blondlot (¹) de considérations d'homogénéité et vérifiée par lui dans le cas de l'huile de ricin et de la glace. Lorsque le milieu est magnétique, conducteur, ou encore présente une absorption notable pour les ondes hertziennes, ses propriétés ne sont plus définies par sa seule constante diélectrique, et alors l'égalité des longueurs d'onde d'un résonateur dans l'air et dans ce milieu n'est plus certaine d'avance. C'est le cas de l'eau de source ordinaire, dont les propriétés électriques dépendent d'autres paramètres que sa constante diélectrique. Cette eau a une conductibilité notable et les ondes électromagnétiques y subissent une absorption considérable. L'expérience seule peut décider si la longueur d'onde d'un résonateur est la même dans l'air et dans l'eau.

» A l'aide d'un excitateur de Hertz j'ai produit des ondes le long de deux fils de

(¹) R. BLONDLOT, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 225; 1892, et t. CXIX, p. 595; 1894.

cuivre étamés parallèles et distants de 38^{cm}. A 2^m, 50 de l'excitateur, ces fils pénètrent dans une cuve en bois paraffiné étanche; le résonateur, constitué par un cercle de 36^{cm} de diamètre en fil de cuivre étamé de 3^{mm}, y est disposé entre les deux fils. Au delà du résonateur ces fils se rapprochent et sont tendus, sur une longueur de 4^m, à 4^{cm} l'un de l'autre, dans une auge en bois paraffiné de 10^{cm} de large et 5^{cm} de profondeur. Les deux fils y sont réunis par un pont. Lorsqu'on déplace ce pont, l'étincelle à la coupure du résonateur passe par une série de minima et de maxima. Le quart de la longueur d'onde du résonateur est la distance entre les deux positions du pont, qui correspondent à un minimum et au maximum suivant.

» J'ai d'abord placé le résonateur dans le plan des fils. L'expérience étant faite dans l'air, les distances du pont au centre du résonateur pour le premier minimum et le premier maximum sont les suivantes :

Premier minimum.....	71 ^{cm}	Premier maximum.....	143 ^{cm}
----------------------	------------------	----------------------	-------------------

» Après avoir rempli d'eau la cuve et l'auge de façon à immerger complètement le résonateur et les fils, j'ai recommencé l'expérience. L'étincelle du résonateur jaillissait sous l'eau; si les ondes envoyées par l'excitateur sont assez intenses, cette étincelle, quoique courte, est très brillante et s'observe facilement. Il est d'ailleurs indispensable de plonger dans l'eau la coupure du résonateur; sa période de vibration dépend, en effet, de sa capacité, et cette capacité, qui est justement modifiée lorsqu'on plonge le résonateur dans l'eau, est en partie due aux bords en regard de la coupure. Les mesures faites dans l'eau sont toutefois un peu moins précises que celles qui sont effectuées dans l'air; cela tient à ce que l'eau absorbant en partie l'onde de retour, les minima ou les maxima deviennent d'autant plus difficiles à saisir que le pont est plus éloigné du résonateur. Les distances du pont au centre du résonateur ont été :

Premier minimum.....	72 ^{cm}	Premier maximum.....	144 ^{cm}
----------------------	------------------	----------------------	-------------------

» Ces nombres résultent de moyennes entre plusieurs expériences; pour le premier minimum, le plus grand écart entre deux expériences était de 5^{cm}; pour le premier maximum, de 10^{cm}. Les positions du pont restent ainsi les mêmes, que l'expérience se fasse dans l'air ou dans l'eau; on doit en conclure que *la longueur d'onde du résonateur n'a pas changé*.

» J'ai recommencé en plaçant le résonateur dans un plan perpendiculaire aux fils de transmission. Pour les expériences dans l'air, les distances du pont au résonateur ont été :

Premier maximum.....	56 ^{cm}	Premier minimum.....	132 ^{cm}
----------------------	------------------	----------------------	-------------------

Pour les expériences dans l'eau :

Premier maximum.....	54 ^{cm}	Premier minimum.....	129 ^{cm}
----------------------	------------------	----------------------	-------------------

» Ces résultats conduisent aux mêmes conclusions : *la longueur d'onde reste la même lorsque le résonateur et les fils de transmission sont plongés dans l'eau.*

» En répétant ces expériences avec des excitateurs de grandeurs et de capacités différentes, j'ai constaté que la longueur d'onde du résonateur était indépendante de l'excitateur. Cette vérification était nécessaire, car les conclusions précédentes ne sont valables que si la résonance multiple subsiste lorsque le résonateur est plongé dans l'eau. Si l'eau, en effet, amortissait suffisamment les oscillations du résonateur, on n'observerait plus la longueur d'onde correspondant à sa période propre, mais une longueur d'onde qui dépendrait de la période de l'excitateur.

» J'ai enfin cherché ce que deviennent les positions du pont, correspondant aux maxima et aux minima, si, au lieu d'immerger à la fois le résonateur et les fils de transmission, on plonge seulement dans l'eau ces derniers.

» La distance entre deux positions du pont qui correspondent à deux minima consécutifs de l'étincelle, c'est-à-dire la demi-longueur d'onde du résonateur, a été de 145^{cm} lorsque les fils étaient dans l'air. Si l'on plonge ces fils dans l'eau, elle est réduite à 17^{cm},5, et cette dernière longueur d'onde a la même valeur, que le résonateur soit dans le plan des fils ou dans un plan perpendiculaire.

» Le chemin parcouru par les ondes pendant une période du résonateur oscillant dans l'air est donc $\frac{145}{17,5} = 8,3$ fois plus petit dans l'eau que dans l'air, c'est-à-dire l'indice de réfraction de l'eau pour les ondes électromagnétiques est 8,3. Ce nombre est voisin de ceux qu'ont trouvés divers expérimentateurs : MM. Heerwagen, Cohn et Zeeman, Cole, Nernst, Drude.

» Les premières expériences montrent que, si l'on immerge également le résonateur, la longueur d'onde λ reprend la même valeur que dans l'air; la relation $\lambda = VT$ exige alors que la période d'oscillation du résonateur devienne 8,3 fois plus grande lorsqu'on le plonge dans l'eau (1). »

PHYSIQUE. — *Lois de transparence de la matière pour les rayons X.*

Note de M. L. BENOIST, présentée par M. Lippmann.

« Dans une précédente Communication (2), j'ai fait connaître une première partie des résultats que m'avait fournis l'étude méthodique de la

(1) Quelques-uns de ces résultats sont contraires à ceux que M. Turpain a tirés d'expériences analogues (*Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 676; 1899, ou *Recherches expérimentales sur les oscillations électriques*, A. Hermann, Paris).

(2) L. BENOIST, *Comptes rendus*, 11 février 1901.

transparence de la matière pour les rayons X. J'ai montré que l'opacité spécifique pour ces rayons constitue une nouvelle propriété additive, indépendante des états physiques et des groupements moléculaires, mais uniquement d'ordre atomique et pouvant être exprimée, pour les corps simples, par une fonction déterminée et croissante de leur poids atomique; j'ai défini des équivalents de transparence permettant de traduire cette fonction par des courbes d'isotransparence, et de calculer *a priori*, avec précision, l'équivalent de transparence d'un mélange ou d'un composé quelconques pris dans des conditions déterminées. La figure ci-contre représente :

» 1° La courbe expérimentale d'isotransparence des corps simples, et par conséquent la loi générale de transparence de la matière, pour une qualité déterminée de rayons X, de *dureté* moyenne; à droite se trouve reportée la portion de courbe allant du fluor au carbone; celle qui va du carbone ($E = 70$) au lithium ($E = 115$) n'a pu entrer dans le cadre adopté : elle est très sensiblement rectiligne;

» 2° Une deuxième courbe d'isotransparence (courbe pointillée) correspondant à des rayons *mous* déterminés;

» 3° L'hyperbole équilatère, $P \times E = 805$, passant par le point figuratif du lithium et paraissant, jusqu'à nouvel ordre, limiter le réseau des courbes expérimentales.

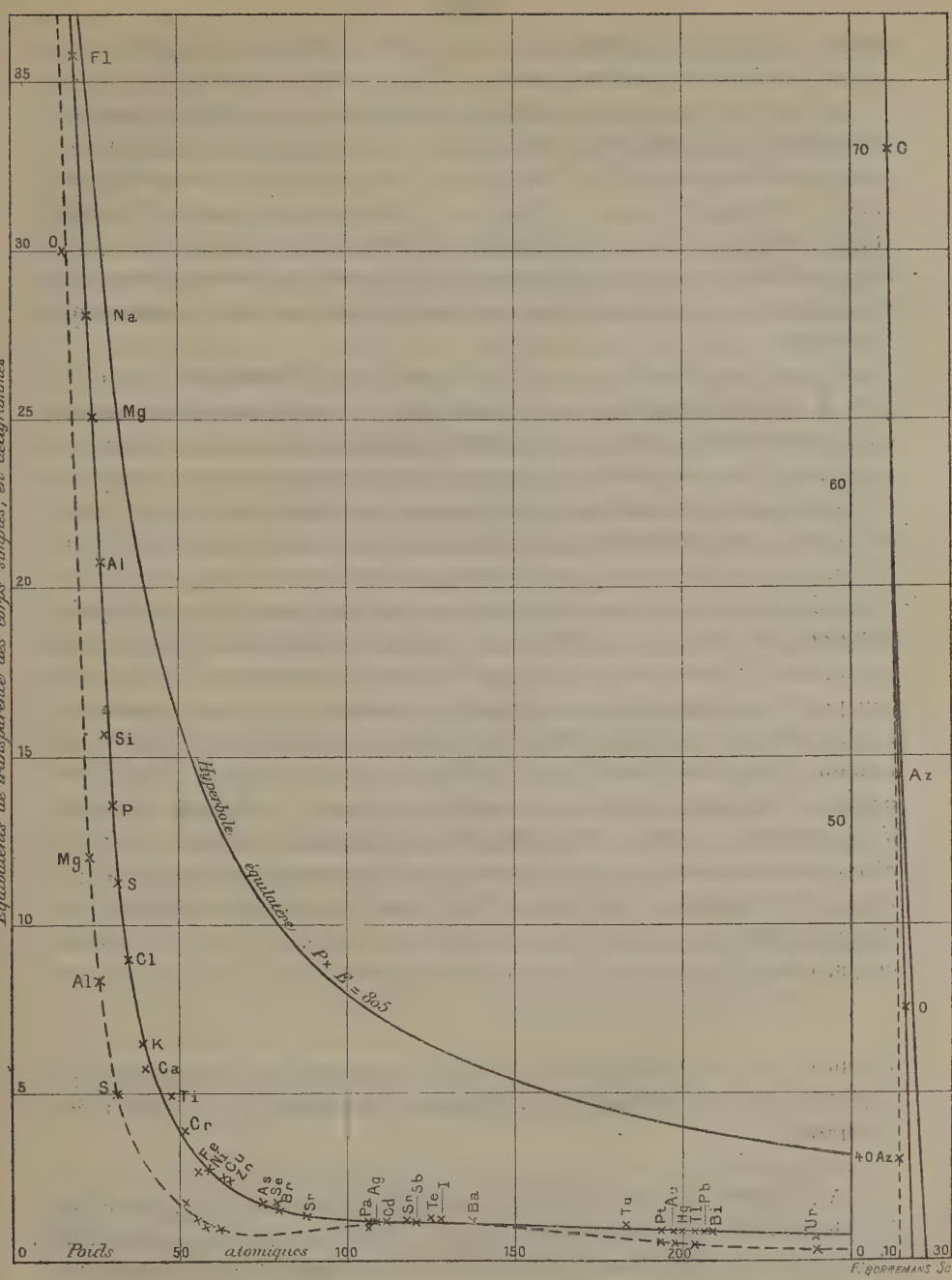
» De telles courbes constituent la base précise de toute une série d'études théoriques et d'applications pratiques qui feront l'objet des Communications suivantes.

» Je me contente aujourd'hui de signaler leur emploi pour caractériser les tubes radiogènes et classer les rayons X employés. On voit que le passage d'une courbe à une autre ne se fait pas par déplacements proportionnels pour les différents corps, ce qui est une nouvelle preuve de l'absorption sélective, variable d'un corps à l'autre, que j'ai si souvent signalée. On peut donc constituer des *échelles de dureté* pour rayons X, en prenant des couples de corps de radiochroïsme très différent; c'est ainsi que j'ai vu la transparence du chrome, comparée à celle de la paraffine, varier dans le rapport de 1 à 10 à mesure que les rayons devenaient plus *durs*. On voit combien peuvent être illusoirs des recherches sur la transparence des corps, si l'on ne tient pas compte du radiochroïsme.

» Depuis ma dernière Communication, MM. A. Hébert et G. Reynaud ont porté à la connaissance de l'Académie, et en même temps à la mienne⁽¹⁾, l'existence d'un travail antérieurement publié par eux dans le

(1) ALEXANDRE HÉBERT et GEORGES REYNAUD, *Comptes rendus*, 18 février 1901.

Equivalents de transparence des corps simples, en décagrammes



F. BORREMAN 50

Bulletin de la Société chimique, 1899, et relatif à l'absorption spécifique des rayons X par les sels métalliques.

» En ce qui concerne la date de ce travail, je rappellerai que mes recherches sur les propriétés des rayons X, y compris la transparence des corps pour ces rayons, se poursuivent méthodiquement depuis janvier 1896 (voir *Comptes rendus*, 1896 et 1897; *Bulletin de la Société de Physique*, 1896 et 1897); dès le commencement de 1899, j'avais déjà vérifié, par les trois méthodes que j'ai indiquées, et par des mesures directes sur un certain nombre de corps simples, les résultats dont je publie actuellement l'ensemble.

» Quant aux faits eux-mêmes contenus dans le Mémoire signalé par MM. A. Hébert et G. Reynaud, il suffit de lire ce Mémoire pour constater qu'il ne formule aucune des conclusions générales et précises que j'ai formulées; il ne donne aucun résultat numérique concernant *directement les corps simples eux-mêmes*, mais seulement des valeurs relatives à un certain nombre de *sels métalliques en dissolution* dans l'eau. Dans ces nombres globaux, obtenus par une méthode un peu indirecte, et sans tenir compte du radiochroïsme et de ses conséquences, ces messieurs ont pu seulement *entrevoir*, en quelque sorte, très sagacement d'ailleurs, mais *sans l'évaluer* séparément, l'absorption spécifique du métal lui-même et l'influence de son poids atomique. Ils n'ont formulé ni représenté par une courbe aucune relation générale déterminée, mais seulement constaté le sens du phénomène. Leur conclusion était d'ailleurs, en propres termes, qu'*il serait prématuré de vouloir tirer de leur étude préliminaire* (et d'ailleurs partielle) *des conclusions fermes, et de vouloir fixer un classement définitif des éléments chimiques relativement à leur pouvoir absorbant pour les rayons X*. J'ajouterai qu'ils ont même été conduits à attribuer au poids moléculaire et aux groupements moléculaires, en ce qui concerne le pouvoir absorbant des corps, une influence qui n'existe pas en réalité. »

PHYSIQUE. — *Sur la radio-activité induite provoquée par les sels de radium.*

Note de MM. P. CURIE et A. DEBIERNE, présentée par M. Henri Becquerel.

« M. et M^{me} Curie ont établi qu'une substance quelconque, placée dans le voisinage d'un sel de baryum radifère, devient elle-même radio-active. Cette radio-activité induite persiste pendant longtemps après l'éloignement

du sel de baryum radifère; cependant elle diminue avec le temps, d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement, et semble tendre asymptotiquement vers zéro. M. A. Debiérne a montré que les sels de baryum mis en contact intime avec les sels d'actinium acquièrent temporairement une partie des propriétés des sels de baryum radifère et conservent cet état pendant plusieurs mois.

» D'autre part, M^{me} Curie avait constaté, en mesurant la radio-activité de l'oxyde de thorium, des irrégularités qui n'avaient pu être expliquées à ce moment. M. Owens fit les mêmes remarques et montra que les courants d'air suppriment, en quelque sorte, une partie de l'activité de l'oxyde de thorium. M. Rutherford, étudiant à nouveau ce phénomène, montra que l'air ayant séjourné dans le voisinage de l'oxyde de thorium, et entraîné au loin, conserve pendant environ dix minutes ses propriétés conductrices. Il observa également que l'oxyde de thorium était capable de produire des phénomènes de radio-activité induite analogues à ceux provoqués par les sels de radium. Enfin il constata ce fait important que les corps chargés d'électricité négative s'activaient plus énergiquement que les autres. M. Rutherford explique ces phénomènes en admettant que l'oxyde de thorium dégage une émanation radio-active particulière, susceptible d'être entraînée par l'air et chargée d'électricité positive par les ions positifs de l'air. Cette émanation serait la cause de la radio-activité induite. M. Dorn a reproduit, avec les sels de baryum radifères, les expériences que MM. Owens et Rutherford avaient faites avec l'oxyde de thorium.

» Enfin rappelons que, dès le début de leurs recherches sur les corps radio-actifs, M. et M^{me} Curie ont pu obtenir, en chauffant la pechblende, un gaz qui est resté radio-actif pendant un mois (1).

» Nous avons entrepris de nouvelles recherches sur cette radio-activité induite, qui se présente sous des aspects très variés et dont la nature nous paraît loin d'être élucidée.

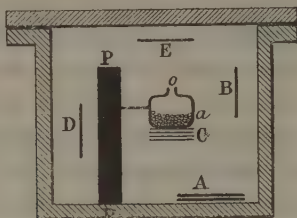
» La radio-activité était étudiée par la méthode électrique. Nous citerons les expériences suivantes :

» 1° La radio-activité induite est beaucoup plus intense lorsqu'on opère en vase

(1) M. et M^{me} CURIE, *Comptes rendus*, novembre 1899. — A. DEBIERNE, *Comptes rendus*, juillet 1900. — M^{me} CURIE, *Comptes rendus*, avril 1898. — OWENS, *Phil. Mag.*, octobre 1899. — RUTHERFORD, *Phil. Mag.*, janvier et février 1900. — DORN, *Abh. Naturforsch. Gesell. Halle*, juin 1900. — M. et M^{me} CURIE, *Congres de Physique*, 1900.

clos. La matière active est placée dans une petite ampoule en verre mince *a* ouverte en *o* et placée au milieu d'un vase complètement clos (*fig. 1*). Diverses plaques B, D, E, suspendues dans le vase en différentes régions, s'activent à peu près également au bout d'un jour d'exposition. La lame D, placée à l'abri du rayonnement derrière l'écran en plomb PP, est activée autant que B et E. Une plaque telle que A,

Fig. 1.



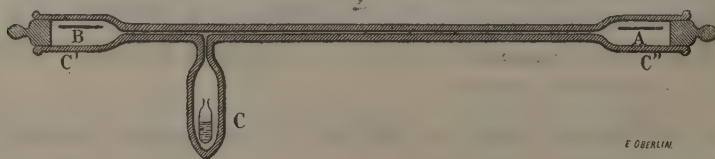
appuyée sur une paroi, est fortement activée sur la face exposée à l'air de la boîte; la face posée contre la paroi ne l'est sensiblement pas. Dans une série de plaques, au contact C, placées contre l'ampoule, c'est seulement la face extérieure de la dernière plaque exposée à l'air qui est activée fortement. Toutes les substances semblent s'activer à peu près de la même manière (plomb, cuivre, aluminium, verre, ébonite, carton, paraffine).

» Avec du chlorure de baryum radifère très actif (poids atomique du métal : 174), les plaques exposées pendant quelques jours prennent une activité 8000 fois plus forte qu'une plaque d'uranium métallique de mêmes dimensions. Exposées à l'air libre, elles perdent la plus grande partie de leur activité en un jour. L'activité disparaît beaucoup plus lentement lorsque les plaques sont laissées dans l'enceinte fermée après avoir retiré la matière active.

» Enfin, si l'on répète les expériences précédentes avec l'ampoule *a* complètement fermée, on n'obtient aucune activité induite.

» 2° La petite chambre *c* (*fig. 2*) contenant le corps actif communique avec les

Fig. 2.



chambres *c'* et *c''* contenant les corps A et B à activer, par des tubes capillaires (diamètre intérieur, 0^{mm}, 1; longueurs, 5^{cm} et 75^{cm}). Les chambres *c*, *c'*, *c''* étant très petites, l'activation se fait très rapidement et aussi fortement que si A et B étaient dans la même chambre que le corps actif.

» Ces phénomènes ont été constatés avec divers sels de baryum radi-

fère (chlorure, sulfate, carbonate). Les composés d'actinium produisent également la radio-activité induite. Au contraire, les sels de polonium, même très actifs, ne produisent aucune activation. Comme on sait, du reste, que le polonium n'émet pas de rayons déviables par le champ magnétique, il convient peut-être de rapprocher ces deux faits l'un de l'autre.

» On peut conclure, de ces premières expériences, que le rayonnement du radium n'intervient pas dans le phénomène de radio-activité induite. Seuls pourraient intervenir des rayons extrêmement absorbables qui agiraient sur l'air en contact immédiat avec la matière radiante.

» La radio-activité induite se transmet dans l'air de proche en proche, depuis la matière radiante jusqu'au corps à activer; elle peut même se transmettre par des tubes capillaires très étroits. Les corps s'activent progressivement, d'autant plus rapidement que l'enceinte dans laquelle ils se trouvent est plus petite, et tendent à prendre une activité induite limite comme dans un phénomène de saturation. L'activité limite est d'autant plus élevée que le produit agissant est lui-même plus actif.

» La théorie de l'émanation de M. Rutherford permet d'expliquer assez bien ces différents résultats; mais, comme on peut concevoir facilement d'autres explications satisfaisantes, il nous semble prématuré d'adopter une théorie quelconque. De nouveaux faits sont nécessaires pour élucider la question.

» Quoi qu'il en soit, ce phénomène se présente comme une des propriétés les plus importantes des corps radio-actifs. Peut-être est-il le complément nécessaire du rayonnement déviable. »

CHIMIE. — *Sur une méthode nouvelle de détermination du poids atomique de l'uranium.* Note de M. J. ALOY, présentée par M. Armand Gautier.

« Les méthodes fondamentales permettant d'établir les poids atomiques, synthèse en poids d'une combinaison et réduction des oxydes, ne s'appliquent pas au cas de l'uranium. Aussi la détermination du poids atomique de ce métal a-t-elle donné lieu à un très grand nombre de travaux. Les valeurs proposées par les divers auteurs varient de 256,5 à 235,3; aucune d'elles n'offre une certitude suffisante.

» J'ai repris l'étude de ce problème par une méthode nouvelle. Dans un poids de nitrate pur, qu'il n'est pas nécessaire de connaître, je dose d'une

part l'azote mesuré en volume par la méthode de Dumas, et d'autre part l'uranium à l'état de UO^2 . Le poids atomique de l'uranium se trouve ainsi déterminé par rapport à celui de l'azote.

» Le volume d'azote étant considérable pour un petit poids de matière employée, son évaluation comporte une grande précision : quant au dosage de l'uranium à l'état de UO^2 , il peut être considéré comme absolument rigoureux.

» Cette méthode a l'avantage d'être indépendante de l'état d'hydratation de l'azotate.

» *Préparation de l'azotate pur.* — L'azotate $(\text{AzO}^3)^2\text{UO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ est, de tous les sels d'uranyle, celui qui peut être obtenu à l'état de plus grande pureté. C'est en partant de ce composé que Péligot préparait les diverses combinaisons de l'uranium. J'ai pris l'azotate prétendu pur du commerce et l'ai purifié. Le produit livré par les fabricants contient des traces de sels alcalins et une petite quantité de sels ammoniacaux provenant sans doute de la transformation du minéral d'uranium en carbonate double d'uranyle et d'ammoniaque. L'azotate pur commercial est d'abord chauffé au bain de sable vers 300° , puis calciné dans un creuset de platine jusqu'au départ complet de l'acide azotique et de l'ammoniaque. L'oxyde U^3O^8 résultant de la calcination est épuisé par l'acide chlorydrique faible, qui dissout les uranates alcalins, puis transformé de nouveau en azotate. Le sel est ensuite dissous dans l'éther pur et soumis, après évaporation de la solution étherée, à plusieurs cristallisations.

» Cette méthode, qui est une combinaison des deux procédés de purification indiqués par Péligot et Ébelmen, m'a conduit à un produit dans lequel je n'ai pu déceler aucune trace de métal étranger, ni de sel autre que l'azotate.

» *Appareil.* — L'appareil se compose de trois parties : 1^o un producteur d'anhydride carbonique formé par un tube rempli de bicarbonate de soude et séparé du tube à combustion par un petit barboteur; 2^o un tube à combustion en verre vert contenant des tampons de cuivre réduit, puis l'azotate et une longue colonne de cuivre réduit; 3^o un appareil de Dupré, rempli d'une solution de potasse concentrée, destiné à recueillir l'azote.

» Afin d'éviter les expériences croisées, qui apportent toujours une certaine incertitude, j'ai adopté un dispositif qui permet de doser l'azote et l'uranium sur le même échantillon de sel. A cet effet, je place l'azotate dans une nacelle entourée elle-même d'un tube de platine; après la combustion, je réduis par l'hydrogène l'oxyde U^3O^8 et je pèse la nacelle et le tube. J'évite ainsi les pertes de substance qui auraient pu se produire par entraînement pendant la combustion. Il y a, pour cette opération, avantage à employer l'azotate $(\text{AzO}^3)^2\text{UO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ provenant de l'azotate ordinaire à six molécules d'eau qu'on déshydrate dans le vide sec.

» *Expérience.* — Après avoir fait le vide dans l'appareil et vérifié que le gaz carbonique est entièrement absorbable par la potasse, je chauffe au rouge les deux colonnes de cuivre réduit puis, avec beaucoup de précaution, la partie du tube corres-

pendant à la nacelle. Quand le volume d'azote ne varie plus sensiblement dans l'appareil de Dupré, la nacelle est portée au rouge pendant quelques minutes. La combustion terminée, l'azote est transvasé dans une éprouvette divisée en dixièmes de centimètre cube, et l'on fait la lecture et le calcul suivant les règles habituelles. Je prends comme poids du centimètre cube d'azote le nombre $0^{\text{sr}},0012511$ proposé par Ramsay et lord Rayleigh.

» Le produit de la calcination du nitrate est réduit à l'état de UO_2 par l'action d'un courant d'hydrogène au rouge, puis pesé et réduit de nouveau jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

» *Résultats.* — Connaissant l'azote et l'uranium contenus dans un même poids d'azotate, le poids atomique de l'uranium se trouve déterminé par rapport à celui de l'azote; en prenant pour ce dernier 14,04, j'ai trouvé :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Volumes d'azote obtenus . . .	15 ^{cc} , 25	33 ^{cc} , 5	38 ^{cc} , 0	52 ^{cc} , 5	81 ^{cc} , 25	125 ^{cc} , 0	151 ^{cc} , 2	165 ^{cc} , 0
Poids atomique de l'uranium.	239, 3	239, 4	339, 6	239, 5	239, 4	239, 5	239, 4	239, 4

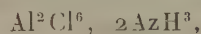
L'examen de ces nombres montre qu'ils sont répartis à peu près également autour de 239,4, quel que soit le poids de matière employé. Je propose donc de prendre 239,4 pour valeur du poids atomique de l'uranium.

» La méthode que je viens d'indiquer est d'ordre général; elle suppose simplement que l'azotate peut être préparé pur et que ses produits de destruction peuvent être amenés à un état bien défini. Je me propose d'étendre cette méthode à d'autres corps simples. »

CHIMIE. — *Étude thermique des chlorures d'aluminium ammoniacaux.*

Note de M. L. BAUD.

« Ainsi que je l'ai signalé dans une Note précédente (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 134), le chlorure d'aluminium pur et anhydre peut se combiner au gaz ammoniac suivant les proportions indiquées par les formules



» Ces composés sont stables à l'abri de l'humidité; sauf le dernier, qui se dissocie au-dessous de 0° .

» Ils sont tous décomposés par l'eau.

» Lorsqu'on les ajoute à un grand excès d'eau, le premier se dissout et donne un liquide sensiblement clair, par suite de la formation d'un oxy-chlorure soluble; les autres donnent un précipité d'alumine en présence de chlorhydrate d'ammoniaque et de l'excès d'ammoniac dissous.

» J'ai employé, dans ce travail, le calorimètre et le système de corrections de M. Berthelot.

» J'ai commencé par l'étude du composé duodécammoniacal, stable à la température ordinaire.

» I. Al^2Cl^6 , 12AzH^3 . — Sa chaleur de dissolution dans l'eau (48^{lit})
à $+14^\circ$ est de..... $+12^{\text{cal}},70$

» On connaît, d'ailleurs :

1° La chaleur de dissolution de Al^2Cl^6 $+155^{\text{cal}},26$ (¹)
2° La chaleur de dissolution de 12AzH^3 gaz $= 12 \times 8,8$ $+105,60$
3° La quantité de chaleur dégagée par l'action de 12AzH^3 dissous
sur Al^2Cl^6 dissous $+20,07$

Cette quantité est la même que celle due à l'action de 6AzH^3 dissous, les six dernières molécules ne produisant aucun effet thermique, comme je m'en suis assuré. Si, de la somme de ces trois nombres, nous retranchons la chaleur de dissolution $+12^{\text{cal}},70$, nous aurons la chaleur de formation :

$$155^{\text{cal}},26 + 105^{\text{cal}},60 + 20^{\text{cal}},07 - 12^{\text{cal}},70 = 268^{\text{cal}},23.$$

$$\text{Al}^2\text{Cl}^6 \text{ sol.} + 12\text{AzH}^3 \text{ gaz} = \text{Al}^2\text{Cl}^6, 12\text{AzH}^3 \text{ sol.} \dots\dots\dots + 268^{\text{cal}},23$$

Soit, en moyenne pour 1AzH^3 , $+22^{\text{cal}},35$.

» II. Al^2Cl^6 , 10AzH^3 . — Sa chaleur de dissolution dans l'eau (44^{lit})
à $+13^\circ$ est égale à..... $+18,10$

d'où l'on déduit par un calcul analogue au précédent

$$\text{Al}^2\text{Cl}^6 \text{ sol.} + 10\text{AzH}^3 \text{ gaz} = \text{Al}^2\text{Cl}^6, 10\text{AzH}^3 \text{ sol.} \dots\dots\dots + 245,23$$

» De ces deux dernières équations on peut déduire la quantité de chaleur dégagée par la fixation de 2AzH^3 sur le composé décammoniacal pour passer au composé duodécammoniacal

$$\text{Al}^2\text{Cl}^6, 10\text{AzH}^3 \text{ sol.} + 2\text{AzH}^3 \text{ gaz} = \text{Al}^2\text{Cl}^6, 12\text{AzH}^3 \text{ sol.} \dots\dots\dots + 23^{\text{cal}},00$$

» III. Al^2Cl^6 , 2AzH^3 . — Comme je l'ai indiqué antérieurement, le com-

(¹) J'ai trouvé, pour la dissolution de Al^2Cl^6 , $+155^{\text{cal}},26$, nombre très voisin de ceux obtenus par M. Berthelot et par M. Sabatier.

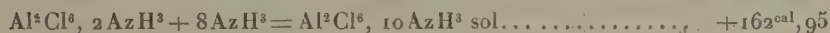
posé obtenu contient toujours un excès d'ammoniac. Il a pour composition $\text{Al}^2\text{Cl}^6 + 2,2\text{AzH}^3$. J'ai corrigé sa chaleur de dissolution en le considérant comme un mélange en proportions convenables de Al^2Cl^6 , 2AzH^3 avec Al^2Cl^6 , 10AzH^3 .

J'ai ainsi obtenu pour la dissolution de Al^2Cl^6 , 2AzH^3 dans 28^{lit}
d'eau à + 13°. + 97^{cal}, 45
J'ai déterminé la chaleur de réaction de 2AzH^3 dissous sur Al^2Cl^6
dissous, soit. + 6^{cal}, 87

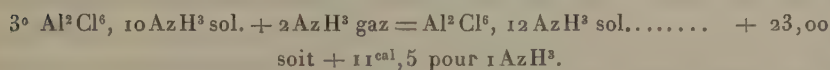
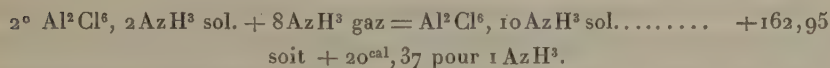
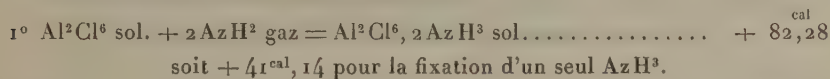
» Il faut ajouter à ce nombre la chaleur de dissolution de Al^2Cl^6 égale à 155^{cal}, 26, et celle de 2AzH^3 égale à 17^{cal}, 60 et retrancher de cette somme 97^{cal}, 45, ce qui donne + 82^{cal}, 28 pour la chaleur de formation.



» On a donc pour le passage du composé diammoniacal au composé décammoniacal :



» IV. Si l'on compare maintenant les résultats obtenus pour ces différents composés, on a :



» La stabilité de ces corps, ainsi que la chaleur de fixation d'une molécule d'ammoniac, va en diminuant du composé le moins ammoniacal au composé le plus ammoniacal.

» Pour les deux premières molécules fixées on a 41^{cal}, 14 par molécule. C'est, de beaucoup, le nombre le plus élevé qui ait été obtenu pour les chlorures ammoniacaux.

» Si l'on admet que, pour chacun de ces corps, le quotient $\frac{Q}{T}$ donne la même valeur que pour les autres chlorures ammoniacaux déjà étudiés, soit

32 en moyenne, on trouve pour chacun des corps qui précèdent :

$$\frac{41140}{32} = 1286^{\circ} \text{ absolu, soit..... } + 1013^{\circ}\text{C.}$$

$$\frac{20370}{32} = 636^{\circ},6 \text{ absolu, soit..... } + 363^{\circ},6\text{C.}$$

$$\frac{11500}{32} = 359^{\circ},4 \text{ absolu, soit..... } + 86^{\circ},4\text{C.}$$

» En fait, j'ai constaté que la combinaison à 10AzH^3 se décomposait rapidement vers 380° , sous la pression atmosphérique, et que le composé à 2AzH^3 distillait sans décomposition vers 480° .

» Si l'on calcule la chaleur de fixation d'une molécule d'eau gazeuse, d'après le nombre trouvé par M. Sabatier pour l'hydrate $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 12\text{H}^2\text{O}$, on trouve $+20^{\text{cal}},40$, nombre très voisin de $22^{\text{cal}},25$ qui correspond au composé ammoniacal analogue $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 12\text{AzH}^3$.

» Cette curieuse analogie a été constatée par M. Bonnefoi (1) pour un grand nombre de chlorures ammoniacaux et d'hydrates.

» J'ai dû réserver, pour une prochaine Communication, l'étude du composé $\text{Al}^2\text{Cl}^6, 18\text{AzH}^3$, qui présente des particularités intéressantes. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau siliciure de cobalt.* Note de
M. PAUL LEBEAU, présentée par M. H. Moissan.

« Nous avons montré antérieurement que l'action du fer sur le siliciure de cuivre fondu permettait d'obtenir les siliciures de fer définis et cristallisés SiFe et $\text{SiFe}^{(2)}$, et nous avons indiqué que ce procédé de préparation était susceptible de fournir également d'autres siliciures des métaux voisins du fer. Nous donnerons ici comme exemple la préparation d'un nouveau siliciure de cobalt.

» M. Vigouroux (3) a, le premier, décrit une combinaison définie de silicium et de cobalt répondant à la formule SiCo^2 qu'il obtenait en faisant réagir le silicium sur un excès de métal.

» Le siliciure de cobalt que nous avons obtenu a pour formule SiCo .

(1) Thèse de la Faculté des Sciences de Montpellier, février 1901.

(2) P. LEBEAU, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 933, et t. CXXXI, p. 583.

(3) E. VIGOUROUX, *Ann. de Phys. et de Chim.*, 7^e série, t. XII, p. 153.

Sa préparation peut être calquée sur celle du siliciure de fer correspondant.

» *Préparation.* — On chauffe, au four électrique de M. Moissan, dans un creuset de charbon, un mélange de 400^{gr} de siliciure de cuivre à 10 pour 100 et 40^{gr} de cobalt en limaille ou en menus fragments. La durée de la chauffe est de 4 à 5 minutes pour un courant de 950 ampères sous 50 volts. On obtient dans ces conditions un culot fondu peu cassant qui, traité alternativement par l'acide azotique et une solution de soude, abandonne de très beaux cristaux de siliciure de cobalt.

» On peut encore effectuer cette opération au four à vent; mais il est nécessaire d'atteindre la température la plus élevée que peut donner un four bien construit pour fondre convenablement le mélange. Malgré cela, il arrive souvent que, en raison de la durée de la chauffe et des déformations ou des fissures des creusets, les gaz du foyer interviennent et transforment une partie du silicium en produits azotés ⁽¹⁾ et oxydés. Aussi est-il beaucoup plus avantageux d'employer le four électrique; la réaction est alors très régulière et l'on atteint un rendement voisin du rendement théorique. Par exemple, 40^{gr} de cobalt nous ont fourni 56^{gr} de siliciure SiCo; la théorie exigerait 59^{gr}.

» *Propriétés.* — Le siliciure de cobalt se présente en cristaux prismatiques très brillants.

» Sa densité à + 20° est égale à 6,30.

» Il ne présente pas une très grande dureté; le verre est en effet faiblement entamé.

» Chauffé dans un courant d'hydrogène, il fond vers 1300° en donnant une masse à cassure cristalline d'un bel éclat métallique.

» Le fluor réagit sur le siliciure de cobalt légèrement chauffé avec incandescence; il se dégage du fluorure de silicium et il reste du fluorure de cobalt. Le chlore ne l'attaque qu'au rouge sombre.

» Chauffé dans l'oxygène, le silicium de cobalt se transforme lentement vers 1200° très superficiellement. Le soufre est sans action à la température de fusion du verre.

» Les gaz fluorhydrique et chlorhydrique donnent au rouge les fluorure et chlorure de cobalt et de silicium, et de l'hydrogène.

» La vapeur d'eau oxyde le siliciure de cobalt à 1200° très incomplètement d'ailleurs, la mince couche d'oxyde formé produit de belles irisations à la surface des cristaux. L'hydrogène sulfuré fournit du sulfure de cobalt et du sulfure de silicium. Le gaz ammoniac réagit à haute température avec fixation d'azote. Dans les mêmes conditions, c'est-à-dire vers 1300°, l'azote altère superficiellement ce composé.

» Le siliciure de cobalt est inattaquable par l'acide azotique étendu ou concentré

(1) Dans ce cas, la matière se réunit mal et reste en partie pulvérulente; elle laisse, après traitement par l'acide azotique, outre du siliciure de cobalt, une notable proportion d'une poudre d'un gris verdâtre qui paraît être formée par un mélange des azotures et des oxycarbures de silicium décrits par Schützemberger et M. Colson. Nous y avons constaté la présence de l'azote et du carbone.

par l'acide sulfurique concentré; il se dissout lentement dans l'eau régale, plus rapidement dans l'acide chlorhydrique.

» Les lessives alcalines étendues sont aussi sans action, mais, si on les concentre en présence du silicium, l'attaque se produit et elle devient assez rapide avec les hydrates alcalins fondus.

» L'azotate de potassium fondu est sans action au-dessous de sa température de décomposition.

» Le carbonate de potassium fondu l'attaque lentement. Le bisulfate de potassium ne l'altère pas sensiblement au rouge.

» *Analyse.* — L'analyse du siliciure de cobalt a pu être faite très facilement en utilisant sa solubilité dans l'acide chlorhydrique :

	1.	2.	3.	4.	Calculé pour Si Co.
Silicium...	32,26	31,80	32,07	32,50	32,18
Cobalt....	66,90	67,50	67,70	66,93	67,81

» Les analyses 1 et 4 se rapportent à un échantillon souillé d'un peu de siliciure de fer provenant du siliciure de cuivre industriel.

» En résumé, le procédé de préparation des siliciures métalliques par l'action d'un métal sur le siliciure de cuivre nous a permis d'obtenir un nouveau composé du silicium et du cobalt répondant à la formule SiCo, comparable par sa composition et ses propriétés au siliciure de fer SiFe. Ce corps est remarquable par sa résistance aux agents oxydants et il est peu attaquant par les acides, sauf l'acide chlorhydrique. »

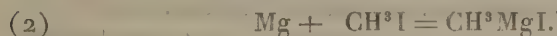
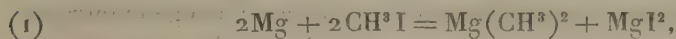
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les combinaisons organomagnésiennes mixtes.*

Note de M. V. GRIGNARD, présentée par M. H. Moissan.

« J'ai indiqué précédemment (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1322 et t. CXXXII, p. 336) le mode de formation et quelques-unes des réactions des combinaisons organomagnésiennes mixtes que j'ai découvertes en faisant réagir le magnésium sur les éthers halogénés en présence d'éther anhydre. Je me propose aujourd'hui de soumettre à l'Académie les raisons qui m'ont fait attribuer à ces composés les formules RMgI ou RMgBr, dans lesquelles R représente un résidu alcoolique saturé gras ou aromatique.

» Je prendrai comme exemple le méthyl iodure de magnésium; la réaction se passe très exactement entre un atome de magnésium et une molécule d'iodure de méthyle, et l'on obtient une solution étherée limpide et légè-

rement grisâtre, sans dépôt appréciable. Ce phénomène peut s'expliquer par l'une des deux réactions suivantes :



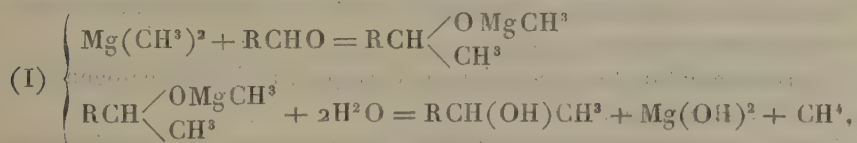
Laquelle de ces deux formules convient-il d'adopter? Pour élucider cette question, j'ai d'abord essayé d'isoler la combinaison formée. Lorsqu'on chasse l'éther, il reste une masse grise, mal cristallisée, extrêmement hygroscopique et de laquelle je n'ai pu, jusqu'à présent, retirer aucun produit défini.

» L'action de l'eau ne fournit non plus aucune indication; elle donne du méthane pur à raison de 1 molécule par molécule d'iodure de méthyle employée, ce qui peut s'expliquer également bien avec l'une et l'autre formule.

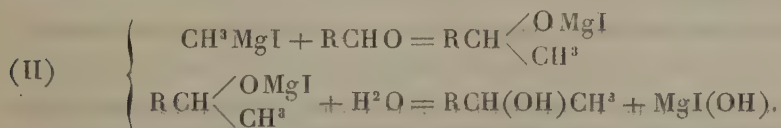
» A défaut d'expériences directes, je me suis appuyé sur diverses considérations tirées des circonstances de formation de ces composés et de la façon dont ils réagissent sur les aldéhydes et les cétones.

» 1° Reprenons les équations (1) et (2), entre lesquelles nous avons à choisir. S'il se formait $\text{Mg}(\text{CH}^3)_2$, celui-ci devrait s'enflammer à l'air après élimination de l'éther; en outre, il devrait se former pendant la préparation un dépôt d'iodure de magnésium, car ce sel est très peu soluble dans l'éther. Nous avons déjà vu que ni l'un ni l'autre de ces phénomènes ne se produisent.

» 2° Étudions maintenant l'action de la combinaison organomagnésienne sur une aldéhyde en envisageant successivement les deux hypothèses. Dans la première, nous aurons les équations :

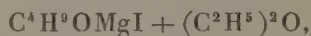


et avec la deuxième hypothèse :



» Ainsi, dans le premier cas, la combinaison obtenue ne contient pas d'halogène et dégage du méthane par l'action de l'eau. Dans le deuxième cas, au contraire, la combinaison formée contient tout l'halogène introduit dans la réaction et ne dégage pas de gaz par l'action de l'eau.

» Or, dans toutes les circonstances que j'ai réalisées, soit avec les aldéhydes, soit avec les cétones, je n'ai jamais constaté aucun dégagement gazeux au moment de la décomposition par l'eau. De plus, j'ai isolé la combinaison du méthyl iodure de magnésium avec l'acétone, qui est bien cristallisée, et son analyse m'a conduit à la formule



qui correspond à la seconde hypothèse.

» 3° Enfin, la dernière considération que j'ai fait intervenir est celle du rendement. La simple inspection des formules (I) et (II) montre que, dans le premier cas, le rendement théorique est d'une demi-molécule d'alcool secondaire ou tertiaire par molécule d'éther halogéné employée; dans le deuxième cas, le rendement théorique est d'une molécule. Or, le rendement moyen de mes opérations est de 0,6 à 0,7 molécule; il ne peut donc encore s'expliquer qu'avec la seconde formule.

» En résumé, les combinaisons organomagnésiennes présentent les propriétés suivantes :

- » 1° Elles sont solides et non spontanément inflammables à l'air;
- » 2° Elles se forment sans mise en liberté de bromure ou d'iodure de magnésium;
- » 3° Par copulation avec les aldéhydes ou les cétones, elles donnent des composés qui renferment tout l'halogène employé et qui, par l'action de l'eau, se décomposent avec formation d'un alcool secondaire ou tertiaire sans dégagement d'aucun gaz (¹);
- » Le rendement de ces opérations par rapport à l'éther halogéné est supérieur à 50 pour 100.
- » Toutes ces raisons concourent à faire adopter pour ces combinaisons la formule $RMgI$ ou $RMgBr$, R étant ici, comme je l'ai déjà dit, un résidu alcoolique saturé.
- » C'est ce que, en effet, lorsque R est un radical incomplet, les résul-

(¹) L'action de ces combinaisons sur les éthers d'acides gras monobasiques, que j'ai récemment étudiée, vient encore à l'appui de la formule proposée.

tats sont différents. Lorsqu'on emploie le bromure ou l'iodure d'allyle, la réaction se fait moins facilement et la combinaison qui prend naissance, peu soluble dans l'éther, se dépose. De plus, même en opérant à chaud, on ne dissout qu'un demi-atome de magnésium par molécule d'éther allylé introduite.

» Par refroidissement, la combinaison iodallylée cristallise en grandes aiguilles aplaties, incolores et très altérables, dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Trouvé.....	Mg = 6,09	I = 70,63
Calculé pour C^3H^5MgI , C^3H^5I ...	6,66	70,56

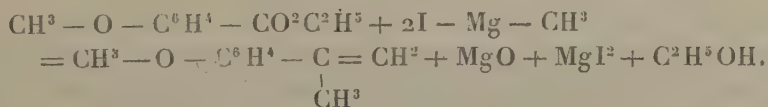
» Si telle était la constitution de cette combinaison, il semblerait qu'elle dût réagir facilement sur les aldéhydes ou les cétones; il n'en est rien, et les résultats obtenus ici sont généralement inférieurs à ceux fournis par l'emploi du zinc dans la méthode de Saytzeff. Cette constitution est donc vraisemblablement plus complexe; peut-être l'iodure d'allyle libre vient-il se fixer sur la double liaison de la portion combinée au magnésium.

» Je continue ces recherches. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un isomère de l'anéthol et sur la constitution de ce dernier.* Note de MM. BÉHAL et TIFFENEAU, présentée par M. Haller.

« Lorsque l'on fait réagir l'iodure de méthylmagnésium sur l'anisate de méthyle, on obtient à la fois le parapseudopropénylanisol et son dimère.

» La réaction qui leur donne naissance peut être représentée par l'équation suivante :



» Le propénylanisol ainsi formé se condense et double sa molécule.

» On les sépare par entraînement au moyen de la vapeur d'eau, seul le monomère est volatil dans ces conditions. Le parapseudopropénylanisol se présente sous forme de cristaux fusibles à 32°. Il bout à 222° sous la pression ordinaire. Il possède l'odeur mixte de l'anéthol et de l'estragol. Il est à peu près insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, d'où il cristallise par refroidissement.

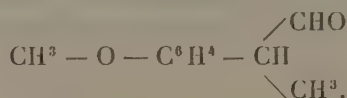
» Le résidu non entraîné constitue un dimère. Il cristallise dans l'alcool absolu en très belles aiguilles groupées en buisson. Il est inodore et ses cristaux fondent à 58°. Il distille dans le vide sans altération. Si on le chauffe à la pression ordinaire dans un ballon à long col muni d'un thermomètre plongé dans la masse fondue on observe que la température monte jusqu'à 350°, est peu de temps stationnaire et descend peu à peu; enfin, au bout d'un certain temps, il distille lentement un liquide. Celui-ci rectifié fournit une portion très abondante passant de 215° à 230° qui, refroidie, cristallise. Les cristaux essorés fondent à 32° et bouillent à 222°.

» On comprend alors ce qui se passe : le dimère se dissout peu à peu et le monomère produit vient abaisser le point d'ébullition du mélange jusqu'à ce qu'il y en ait une quantité suffisante pour passer à la distillation.

» Ce fait est à rapprocher d'un travail de MM. Orndorff et Morton (*Am. Chim. J.*, t. XXIII, p. 181), qui ont trouvé que l'anisoïne se dédoublait par la distillation en donnant entre autres produits de l'anéthol.

» Le dimère ne fixe pas le brome par addition, ce qui indique que la condensation s'est faite par la fonction éthylénique.

» Nous avons fait réagir sur le propénylanisol l'iode et l'oxyde de mercure en présence de l'alcool, comme l'a indiqué M. Bougault (*Comptes rendus*, t. CXXX, juin 1900), et nous pensions préparer le même aldéhyde que celui qu'il a obtenu en traitant l'anéthol par le même réactif. M. Bougault a démontré, dans un Travail fort bien fait et que nous avons vérifié, que l'aldéhyde qui se forme dans ces conditions répond à la formule



» Or, notre dérivé, étant donné sa formule, devait, par fixation d'acide hypoiodéux et par enlèvement ultérieur d'acide iodhydrique, donner facilement cet aldéhyde. Il n'en est rien; le corps obtenu diffère par ses propriétés de celui de M. Bougault.

» Sa combinaison bisulfite, beaucoup plus lente à se former, ne peut être recristallisée dans l'eau, car elle se dissocie sous l'influence de ce liquide. L'odeur du produit obtenu à l'aide de la combinaison bisulfite est faiblement anisée. Il bout sous la pression ordinaire vers 264°. L'odeur de l'aldéhyde obtenue avec l'anéthol est désagréable et ce corps, en employant le même thermomètre, bout à 255°. L'aldéhyde de l'anéthol donne une oxime en cristaux grenus, fusible à 93°, insoluble dans l'éther de

pétrole, assez soluble dans le benzène. L'oxime obtenue avec le propénylanisol est plus soluble dans le benzène, forme de longues aiguilles maclées en buisson et fond à 72°. L'aldéhyde de l'anéthol, traitée par la potasse alcoolique, donne un acide fusible à 57°, identique à celui que l'on obtient en oxydant ce produit par le permanganate. Le corps obtenu avec le pseudopropénylanisol ne donne pas d'acide; mais, traité par le brome en liqueur alcaline, il donne du bromoforme et de l'acide anisique. Enfin, l'aldéhyde de M. Bougault donne, avec la fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, une coloration bleue; notre produit ne donne rien.

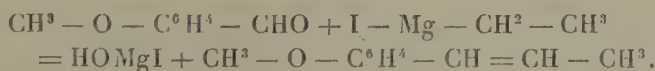
» Toutes ces réactions nous conduisent à le représenter par la formule



qui cadre avec la formation d'une combinaison bisulfite, avec la production de bromoforme et d'acide anisique, enfin avec son point d'ébullition, plus élevé que celui de son isomère aldéhydique.

» Il s'est donc produit une transformation d'une chaîne pseudopropénylique en chaîne propylique; c'est là une migration très intéressante et dont nous n'avons encore que peu d'exemples.

» Nous avons été conduit à examiner si ce n'était pas une isomérisation inverse qui avait produit, à partir de l'anéthol, l'aldéhyde de M. Bougault. Il en est bien ainsi. Le travail de M. Bougault est exact de tous points, mais la conclusion qu'il en a donnée, du reste sous réserve, que l'anéthol avait peut-être une chaîne triméthylénique, ne l'est pas : l'anéthol possède une chaîne propylénique. En effet, nous avons réalisé sa synthèse en faisant réagir l'aldéhyde anisique sur l'iodure de magnésium éthyle. Il se produit ainsi directement de l'anéthol et son polymère. La réaction ne peut que s'écrire de la façon suivante :



» Nous avons identifié le produit avec l'anéthol par son point d'ébullition, son point de fusion et celui de son dibromure.

» En conséquence, l'anéthol possède bien une chaîne propylénique.

» Nous avons de même trouvé que la vanilline traitée par l'iodure de magnésium éthyle donne de l'iso-eugénol, que nous avons caractérisé par le point de fusion de son dérivé benzoylé, qui est de 103°. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les phénylhydrazones du d glucose et leur multi-rotation* ⁽¹⁾. Note de MM. L.-J. SIMON et H. BÉNARD, présentée par M. Haller.

« PHÉNYLHYDRAZONE DE SKRAUP. — La multirotation de cette hydrazone a été signalée par Jacobi (*Ann. der Chem.*, t. CCLXXII, p. 172; 1892), qui indique les résultats suivants :

» $[\alpha]_D^{20} = -15^{\circ},3$ après dix minutes,

» $[\alpha]_D^{40} = -46^{\circ},9$ après douze à quinze heures.

» D'après nos expériences, la multirotation de cette phénylhydrazone en solution aqueuse (4^{gr} dans 100^{cc}) peut s'exprimer d'une façon très satisfaisante par la formule exponentielle

» $[\alpha]_D^{20} = -52^{\circ},9 + 53,67e^{-0,0044133t}$

où t est exprimé en minutes.

» De cette formule résulte que le pouvoir rotatoire initial instantané serait légèrement dextrogyre. En réalité, la première observation au polarimètre a donné un pouvoir rotatoire de $-6^{\circ},84$. Le pouvoir rotatoire final, atteint en vingt-quatre heures, a été trouvé de $-52^{\circ},9$, c'est-à-dire sensiblement supérieur à la limite indiquée par Jacobi. L'écart entre les deux données expérimentales initiale et finale est donc plus grand que celui de Jacobi, et constitue une garantie de la pureté du produit étudié.

» *Action de l'alcool.* — En solution dans l'alcool à 95°, nous avons trouvé ce qui suit :

» 1° La rotation reste sensiblement constante pendant les premières heures. Elle donne $[\alpha]_D^{20} = -8^{\circ}$ environ, valeur voisine de celle que nous avons trouvée comme rotation initiale en solution aqueuse ;

» 2° Au bout de six heures environ, la rotation s'élève lentement pour atteindre, au bout d'environ trente-six heures, une limite correspondant à $[\alpha]_D^{20} = -22^{\circ},5$, valeur très inférieure à la limite en solution aqueuse. Il est probable que cette multirotation en solution alcoolique est due à la petite quantité d'eau que renferme l'alcool ; il y aurait lieu d'examiner au même point de vue, d'une part, des solutions dans l'alcool dilué et, d'autre part, dans l'alcool absolu.

(1) Voir à la page 596, l'erratum relatif à la Note précédente de M. L.-J. Simon.

» *Action de la potasse.* — Comme pour les glucoses, la potasse accélère la multirotation sans changer la limite.

» Pour une solution de 4^{sr} de phénylhydrazone dans 100^{cc} on a ajouté 0^{gr},75 de potasse en pastilles. Le pouvoir rotatoire initial observé, cinq minutes après l'addition de potasse, a été de $-16^{\circ},21$; la rotation finale a été atteinte en une heure et demie au lieu de vingt-quatre heures.

» *Action de l'acide chlorhydrique.* — Nous avons également étudié l'action de l'acide chlorhydrique à des doses variant de 0^{cc},00004 à 1^{cc} pour 25^{cc} de solution renfermant 1^{sr} environ de phénylhydrazone. Il résulte de nos expériences que :

» 1^o A doses très faibles (I et II) l'acide agit comme la potasse, mais à un degré beaucoup plus élevé, pour accélérer la multirotation sans changer sa limite;

» 2^o A doses relativement élevées (IV et V), l'acide agit tout d'abord comme précédemment pour amener la rotation finale, puis il provoque le dédoublement de l'hydrazone en chlorhydrate de phénylhydrazine, ce qui tend à faire passer la rotation de gauche à droite.

» Le Tableau suivant résume nos expériences :

	Teneur en HCl pour 25 ^{cc} de solution.	Molécules d'HCl pour une d'hydrazone.	[α]D			
			initial.		limite.	
	^{cc}		^o	min.	^o	^h
I.	0,00004	0,0012	— 9,76	après 29	— 50,16	après 20
II. ...	0,001	0,006	— 52,66	» 3	— 48,95	» 20
III. ...	0,01	0,032	— 50,41	» 3		
IV. ...	0,1	0,327	— 46,90	» 2	— 21,75	» 2
V. ...	1	3,27	— 33,90	» 6	> + 19,40	» 3

» Dans l'expérience V, l'observation n'a pas été poussée au delà de trois heures; le lendemain, la solution était trop foncée pour permettre une lecture au polarimètre.

» II. PHÉNYLHYDRAZONE DE FISCHER. — Fischer (*D. ch. G.*, t. XX, p. 821; 1887) a tout d'abord signalé une hydrazone fondant, non pas comme la précédente, à 115° – 116° , mais à 144° . Skraup (*Monatshefte*, t. X, p. 406) n'a pas réussi à la reproduire systématiquement. Dans le but de soumettre aux mêmes essais cette seconde modification, nous avons essayé de l'obtenir à notre tour. Nous nous sommes heurtés aux difficultés déjà rencontrées par Skraup et n'avons pas été plus heureux. Dans quelques préparations seulement, des fractionnements répétés nous ont fourni cette hydrazone mélangée à une certaine quantité de son isomère.

» Un échantillon fondant vers 125° nous a conduits au résultat intéressant suivant :

» En examinant au polarimètre une solution à 4 pour 100, nous avons observé, au bout de vingt-cinq minutes, $[\alpha]_D = -66^{\circ},57$.

» A partir de ce moment, au lieu de croître comme pour l'hydrazone de Skraup, le pouvoir rotatoire *décroît* régulièrement pour atteindre, au bout de trente-six heures environ, sa limite, qui est *identique à la limite correspondant à son isomère*, c'est-à-dire voisine de -52° .

» De cette observation *préliminaire* il résulte tout au moins que :

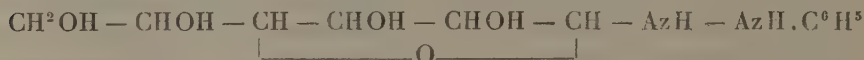
» 1° L'hydrazone de Fischer possède également la multirotation ;

» 2° Les rotations finales sont les mêmes pour les deux isomères ;

» 3° La rotation initiale, qui pour l'hydrazone de Skraup est, en valeur absolue, inférieure à sa limite, lui est, au contraire, supérieure pour l'hydrazone de Fischer ;

» 4° Le temps employé par les deux hydrazones pour prendre, en sens opposé, leur rotation limite est du même ordre de grandeur.

» Il y a là une analogie frappante avec les observations de Tanret sur la multirotation des modifications α et γ du dextrose que nous interpréterons en affectant à ces deux hydrazones multirotatoires les schémas stéréoisomères correspondant à la formule oxydique



réservant la formule



pour l'hydrazone dissoute, à pouvoir rotatoire invariable. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode générale de synthèse des naphènes*. Note de MM. PAUL SABATIER et J.-B. SENDERENS.

« Dans une récente Communication (1), nous avons annoncé que le *nickel* réduit réalise à température peu élevée la combinaison directe de l'hydrogène et du benzène, avec formation exclusive de l'hexanaphtène ou cyclohexane C^0H^{12} . La réaction, qui commence à se produire lentement dès

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 210.

la température de 70°, s'effectue très commodément entre 170° et 200°, et elle peut être poursuivie pendant de longues heures sans altération notable du métal : l'activité de ce dernier n'était pas sensiblement affaiblie après douze heures.

» Le *cobalt* pur, absolument privé de nickel, obtenu par réduction de l'oxyde au-dessous de 350°, et refroidi dans le courant d'hydrogène, réalise pendant quelques instants, vers 150° à 180°, l'hydrogénation du benzène ; mais, au bout de quelques minutes, son activité a disparu et le benzène passe inaltéré, même quand on élève la température jusqu'à 300°.

» Le *noir de platine* récemment préparé se comporte comme le cobalt.

» Le *fer* réduit par l'action prolongée de l'hydrogène sur l'oxyde, vers 350° à 400°, n'exerce aucune action appréciable : il en est de même de la *mousse de platine* et du *cuivre* réduit.

» L'activité du nickel pour provoquer régulièrement l'hydrogénation du benzène est donc une propriété spéciale à ce métal. Elle peut s'exercer d'une manière analogue vis-à-vis des hydrocarbures homologues du benzène.

» Tous ceux de ces carbures que nous avons eus à notre disposition ⁽¹⁾ ont été facilement hydrogénés directement vers 170° à 200° en présence du nickel réduit, et ils ont fourni dans tous les cas l'hexahydrure correspondant. C'est donc une méthode générale et très simple pour effectuer la synthèse des *naphthènes* ou *cyclohexanes substitués*.

» Le carbure à hydrogéner est placé dans un tube vertical dont la partie inférieure se continue par un tube capillaire horizontal plus ou moins étroit, qui pénètre dans le tube à nickel parcouru par le courant d'hydrogène. En choisissant convenablement selon la viscosité du liquide, soit la hauteur de celui-ci dans le tube vertical, soit le diamètre ou la longueur du tube capillaire, on règle aisément la rapidité d'écoulement de l'hydrocarbure, qui se vaporise dès son entrée dans le tube à métal chauffé au-dessus de son point d'ébullition. Il y a aussitôt hydrogénation, et celle-ci se traduit par la diminution de vitesse de l'hydrogène qui sort de l'appareil.

» Le liquide condensé à la sortie dans un tube refroidi est constitué par du naphthène mélangé de très faibles proportions du carbure primitif. Pour obtenir le naphthène absolument pur, on peut soumettre le liquide obtenu à une nouvelle hydrogénation réalisée vers 180° selon un mode identique. Ou bien le carbure brut est traité à froid par de l'acide nitrique fumant ou par le mélange de un volume d'acide nitrique avec deux volumes d'acide sulfurique : les naphthènes demeurent sensiblement inaltérés, tandis que les carbures aromatiques primitifs sont transformés en dérivés nitrés. Après agi-

(1) Ces carbures très purs nous ont été fournis par la maison Kahlbaum, de Berlin.

tation de quelques minutes, le naphène surnageant est séparé, lavé à la potasse, séché au chlorure de calcium, puis rectifié par distillation pour enlever les dernières traces de produits nitrés dissous.

» Le toluène nous a donné de la sorte le méthylcyclohexane ou heptanaphène $C^6H^{11}CH^3$, bouillant à 100° - 101° (corr.).

» Nous avons préparé de même trois octonaphènes C^8H^{16} , savoir :

» A partir de l'orthoxylène, l'orthodiméthylcyclohexane $C^6H^{10}(CH^3)_{1,2}^2$, qui bout à 125° (corr.).

» A partir du métaxylène, le métadiméthylcyclohexane $C^6H^{10}(CH^3)_{1,3}^2$, qui bout à 121° - 123° (corr.).

» A partir de l'éthylbenzène, l'éthylcyclohexane $C^6H^{11}.C^2H^5$, qui bout à 128° - 129° (corr.).

» Nous avons obtenu aussi trois mononaphènes C^9H^{18} , savoir :

» A partir du mésitylène, le triméthylcyclohexane $C^6H^9(CH^3)_{1,3,5}^3$, bouillant à 140° - 142° (corr.).

» A partir du pseudo-cumène, le triméthylcyclohexane $C^6H^9(CH^3)_{1,3,4}^3$, bouillant à 145° - 146° (corr.).

» A partir du propylbenzène, le propylcyclohexane $C^6H^{11}.C^3H^7$, bouillant à 153° - 154° (corr.).

» Enfin l'hydrogénation du paracymène a fourni un décanaphène ou menthane $C^6H^{10}(CH^3)(C^3H^7)_{1,4}$ qui bout à 166° - 168° (corr.).

» Ces carbures possèdent tous une odeur agréable. La plupart existent abondamment dans les pétroles du Caucase. Plusieurs avaient été préparés synthétiquement par l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique ou de l'iodure de phosphonium à 280° , en tubes scellés. L'éthylcyclohexane ($d_0 = 0,8026$), et le propylcyclohexane ($d_0 = 0,8098$) n'avaient pas été décrits.

» A froid, ils sont sans action sur l'acide sulfurique concentré : l'acide azotique fumant, ainsi que le mélange nitrique-sulfurique, ne les attaquent que très peu ou pas du tout.

» Chauffés au-dessus de 300° en présence du nickel réduit, ils sont détruits lentement avec régénération partielle du carbure aromatique correspondant, mise en liberté de charbon et dégagement de gaz presque entièrement constitués par du méthane mêlé d'un peu d'hydrogène. Aussi faut-il, dans leur préparation, éviter de porter à 300° et au-dessus la température du nickel.

» Nous avons pu réaliser par une méthode semblable l'hydrogénation de la naphthaline. Nous nous proposons de revenir sur ce point. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chaleur spécifique et chaleur de fusion du glycol éthylénique*. Note de M. DE FORCRAND.

« Dans un précédent Travail (¹), j'avais été amené à admettre pour la chaleur moléculaire de fusion du glycol le nombre 2^{Cal},66, qui est la moyenne entre celle de l'eau, 1,43, et celle de la glycérine, 3,90.

» J'ai cherché depuis à vérifier cette donnée, ce qui est possible depuis que M. Bouchardat a montré (²) que le glycol se solidifie à $-11^{\circ},5$, et mes expériences m'ont conduit à faire quelques observations nouvelles sur ce composé.

» I. Je me suis servi d'un échantillon de glycol parfaitement pur, bouillant exactement à 197° (corrigé) sous la pression de 760^{mm}.

» Sa densité est 1,1297 à 0° , c'est-à-dire un peu plus grande que celle indiquée par Wurtz (1,1250). Le point de solidification et de fusion est bien à $-11^{\circ},5$. Lorsque le refroidissement est lent, il se produit de grands cristaux qui prennent la forme d'étoiles ou de plumes. Ils sont plus denses que le liquide et agissent sur la lumière polarisée.

» II. *Chaleur spécifique*. — Elle a déjà été déterminée, entre 188° et 22° , par M. Louguinine, qui a trouvé 0,6620 pour 1^{gr} .

» Mais j'avais besoin de connaître cette donnée pour des températures moyennes plus basses.

» J'ai obtenu, par le procédé de M. Berthelot, les nombres suivants :

Entre 139°	et	13°	0,6268
Entre $59^{\circ},6$	et	13°	0,5848
Entre $+9^{\circ}$	et	$-22^{\circ},8$	0,5365

» Dans ce dernier cas, le liquide était surfondu pendant l'intervalle de température compris entre $-11^{\circ},5$ et $-22^{\circ},8$. En raison de ce fait, j'ai provisoirement écarté cette détermination et j'ai tracé la courbe et calculé les coefficients d'une formule empirique, analogue à celles publiées par Regnault, avec les trois premières expériences.

» La quantité totale de chaleur absorbée du 0 à t° par 1^{gr} de glycol est

(¹) *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 123, et t. CXXX, p. 1622.

(²) *Comptes rendus*, t. C; p. 452.

représentée par la formule suivante à deux coefficients :

$$Q = 0,54453 t + 0,0005675 t^2.$$

» Elle convient bien pour les trois premières déterminations (¹), et même pour la dernière, car elle donne 0,5366 pour la température de $-6^{\circ},9$ qui est la moyenne entre $+9^{\circ}$ et $-22^{\circ},8$, alors que j'ai trouvé directement 0,5365. La surfusion ne modifie donc pas la loi de variation de la chaleur spécifique du glycol.

» Cette formule permet de calculer :

La chaleur spécifique à 197° point d'ébullition.....	0,7681
» à $-11^{\circ},5$ point de fusion.....	0,5315

» III. *Chaleur de fusion.* — Pour cette mesure, le glycol a été enfermé dans une bouteille en verre très mince qui en contenait de 25^{er} à 30^{er} et qui pesait, vide, moins de 5^{er} . Elle était munie d'un bouchon et d'un thermomètre au 10° . Le tout entraînait à frottement doux dans un tube à essai très mince ayant le même axe, et l'ensemble était immergé soit dans du chlorure de méthyle soit dans un mélange d'azotate d'ammoniaque et d'eau glacée. Ces bains se maintenaient longtemps à températures constantes ($-21,6$ à $-22,4$ et -15° à -16°), grâce à l'emploi d'éprouvettes à vide de Crookes, non argentées, qui permettent en outre de suivre les phénomènes et de lire le thermomètre. On laissait la glace de glycol dans ces bassins pendant plusieurs heures, et, après lecture du thermomètre, on transportait rapidement la bouteille dans l'eau du calorimètre.

» J'ai fait ainsi trois expériences :

Température		Résultat.
initiale du glycol solide.	finale.	
$-22,40$	$+8,01$	2,634
$-21,75$	$+6,57$	2,812
$-15,05$	$+7,15$	2,606

La moyenne des trois nombres serait 2,683, rapportée au poids moléculaire 62. La moyenne des deux extrêmes est 2,62.

(¹) On remarquera que le premier coefficient est le même que celui de la formule de Regnault pour l'alcool éthylique (0,54755). Ces deux corps ont donc très sensiblement la même chaleur spécifique de 0° à 1° .

» Pour faire le calcul de ces expériences, j'ai pris pour chaleur spécifique liquide le nombre 0,5425 donné par la formule précédente pour la température moyenne de l'essai. Quant à la chaleur spécifique solide, j'ai admis le nombre 0,2650, qui est la moitié de la chaleur spécifique liquide 0,5315 au point de fusion, généralisant la relation qui se vérifie pour l'eau et quelques autres corps. Pour la déterminer directement, il aurait fallu abaisser beaucoup plus la température initiale de la glace du glycol; mais dans ce cas on gagnerait nécessairement, pendant le transport dans le calorimètre, une quantité de chaleur notable et très incertaine. D'ailleurs, la concordance des résultats 1 et 3, expériences dans lesquelles l'intervalle de température correspondant à l'état solide était très différent (10°,9 dans un cas et 3°,55 dans l'autre), prouve que l'hypothèse faite est très près de la réalité.

» D'autre part, j'ai constaté que, dans les conditions de mes expériences, la chaleur spécifique solide pourrait être prise égale à 0,2 ou 0,3 sans modifier autre chose que la seconde décimale de la chaleur de fusion.

» Enfin la relation de Person donnerait, dans ce cas particulier,

$$\frac{2660}{62} = (0,5315 - x) 148,5;$$

d'où

$$x = 0,243,$$

nombre assez voisin de celui que j'ai admis, 0,265.

» En résumé, on peut admettre pour chaleur spécifique probable du glycol solide 0,265 pour 1^{re}, vers le point de fusion. Quant à la chaleur de fusion, elle est de $-2^{\text{Cal}},66$ pour 1 molécule, ainsi que je l'avais déduit des analogies.

» Sa chaleur latente de vaporisation a été déterminée par M. Louguinine et trouvée égale à $-12^{\text{Cal}},06$ pour la molécule à 197°.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la constitution du gentianose;*

Note de MM. ÉM. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY.

« Dans un travail publié en 1898 (¹), l'un de nous avait constaté que le *gentianose*, polyglucose retiré de la racine fraîche de gentiane, est hydro-

(¹) ÉM. BOURQUELOT, *Sur la physiologie du gentianose; son dédoublement par les ferments solubles* (Journ. de Pharm. et de Chim., 6^e série, t. VII, p. 369, 1898).

lysé complètement par le liquide fermentaire de l'*Aspergillus niger*, tandis qu'il ne l'est que partiellement par l'invertine de la levure. Mais la matière première faisant défaut, il avait été impossible de songer alors à étudier et à caractériser les produits sucrés obtenus dans ces hydrolyses.

» Depuis cette époque, nous avons préparé des quantités notables de gentianose et nous avons pu reprendre la question qui se trouve résolue par les recherches résumées ci-après (1). Celles-ci établissent : 1° que dans l'hydrolyse complète du gentianose il y a formation de 2 molécules de dextrose et de 1 molécule de lévulose; 2° que dans l'hydrolyse incomplète il y a production de 1 molécule de lévulose et de 1 molécule d'un sucre intermédiaire (hexobiose) pouvant donner lui-même par hydrolyse ultérieure 2 molécules de dextrose.

» Nous avons d'abord essayé de nouveau, sur le gentianose, l'action du liquide fermentaire de l'*Aspergillus* et celle d'une solution d'invertine. Ces essais nous ont conduits à des résultats identiques à ceux du travail rappelé plus haut, en ce sens que le gentianose a été hydrolysé complètement par le premier liquide et incomplètement par le second.

» Mais, en s'appuyant à la fois sur l'observation polarimétrique et sur l'analyse à la liqueur cupro-potassique, on a pu constater, en outre, que les produits de l'hydrolyse complète du gentianose présentent les propriétés optiques et réductrices d'un mélange de $\frac{2}{3}$ de dextrose pour $\frac{1}{3}$ de lévulose.

» Ces résultats nous ont amenés à chercher à isoler ces deux sucres dans la solution d'hydrolyse.

» La solution a été concentrée dans le vide, ce qui a fourni un résidu que l'on a traité successivement par l'alcool absolu bouillant et par l'alcool à 98° bouillant. Les solutions alcooliques, abandonnées à la température du laboratoire, n'ont pas tardé à donner des cristaux, que nous avons purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

» Ainsi purifiés, ils présentaient toutes les propriétés du dextrose [pouvoir rotatoire $\alpha_D = +52^\circ, 3$; point de fusion de l'osazone : $202^\circ, 5$ (corr.); etc.].

» Les liqueurs mères ont été alors distillées dans le vide. Il est resté un produit sirupeux, que l'on a étendu d'eau distillée. A la solution chauffée à 30° - 33° , on a ajouté de l'hydrate de chaux, après quoi l'on a agité et filtré. Dans le liquide filtré, refroidi à 0° , se sont déposés rapidement des cristaux en fines aiguilles, que des recherches ultérieures ont démontré être du lévulosate de chaux (le lévulose a lui-même été obtenu à l'état cristallisé).

(1) Ces recherches seront exposées en détail dans le *Journ. de Pharm. et de Chim.*

» On avait ainsi établi que l'hypothèse de la formation de dextrose et de lévulose, dans l'action de l'*Aspergillus* sur le gentianose, est conforme à la réalité des faits.

» Une autre série d'essais a été instituée pour étudier l'action de l'acide sulfurique étendu chaud. Ces essais ont permis de constater que, si l'acide sulfurique à 3 pour 100 détermine une hydrolyse complète du gentianose lorsqu'on opère à 110° (autoclave), l'acide beaucoup plus étendu (2 pour 1000) et simplement bouillant n'agit pas autrement que l'invertine de la levure. Quand, avec ce second acide, le pouvoir rotatoire et le pouvoir réducteur des produits obtenus atteignent une certaine valeur, l'action s'arrête, comme si, dans cette action, il se produisait un glucose d'une part (glucose qui n'est, comme nous nous en sommes assurés, autre que du lévulose) et, d'autre part, un polyglucose inattaquable par l'invertine ou par l'acide très étendu, même bouillant.

» Aussi de nouveaux essais ont-ils été effectués dans le but de séparer et d'étudier le polyglucose en question, dont l'existence était encore révélée par l'insolubilité, dans l'alcool fort, d'une grande partie du produit de l'hydrolyse incomplète. Ces essais ont été faits sur les produits provenant d'hydrolyse par l'acide sulfurique à 2 pour 1000 bouillant.

» Ces produits ont été débarrassés du lévulose par plusieurs traitements à l'alcool à 95°. On a obtenu ainsi un composé que nous n'avons pu faire cristalliser jusqu'ici, mais qui n'en est pas moins une espèce chimique, un sucre nouveau analogue au maltose.

» En effet : 1° Ce sucre donne une osazone assez soluble à chaud et se précipitant par refroidissement à l'état cristallisé. Cette osazone fond à 142°;

» 2° Ce sucre, traité soit à froid par le liquide d'*Aspergillus*, soit à 110° par l'acide sulfurique à 3 pour 100, se dédouble exactement en deux molécules de dextrose, comme on a pu s'en assurer en comparant la rotation et les propriétés réductrices du liquide hydrolysé.

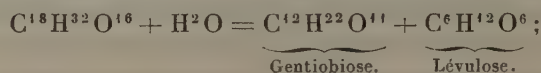
» Ce sucre est dextrogyre, mais son pouvoir rotatoire est très faible, comparé au pouvoir rotatoire de son isomère le plus analogue, le maltose. Il a été trouvé égal à + 7°, 7 pour α_D .

» Ce sucre est réducteur; mais à cet égard il en faut 0^{gr}, 083 pour équivaloir à 0^{gr}, 05 de sucre interverti.

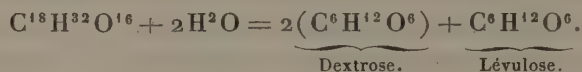
» Ce nouveau sucre étant un hexobiose, nous proposons de l'appeler *gentio-hexobiose*, ou, par abréviation, *gentiobiose*.

» En résumé : 1° Le gentianose est un hexotriose auquel on doit attribuer la formule $C^{18}H^{32}O^{16}$. Cette formule comporte un poids moléculaire de 504, et nous avons trouvé, par la méthode de Raoult, 494,3, chiffre aussi voisin que possible du précédent.

» 2° Traité par l'invertine ou par l'acide sulfurique très étendu bouillant (2 pour 1000), le gentianose se dédouble en gentiobiose et en lévulose :



» 3° Traité par le liquide fermentaire de l'*Aspergillus*, ou par l'acide sulfurique à 3 pour 100, à 110°, le gentianose donne du dextrose et du lévulose :



» Si l'on réfléchit que le liquide d'*Aspergillus* renferme de l'invertine, on ne peut interpréter cette dernière réaction (et nous avons observé au polarimètre des variations dans la marche de l'hydrolyse des divers essais effectués qui viennent à l'appui de cette interprétation) qu'en admettant la présence à côté de l'invertine, dans le liquide d'*Aspergillus*, d'un ferment hydrolysant du gentiobiose. C'est là un exemple très net de l'existence de deux ferments hydratants, concourant simultanément au dédoublement d'une même espèce chimique.

» Ce n'est pas tout. Supposons que le second ferment existe seul : dans ces conditions, il est vraisemblable que le gentianose se dédouble en 1 molécule de dextrose et 1 molécule de saccharose. On s'expliquerait ainsi que la racine fraîche de gentiane renferme ce dernier sucre à côté du gentianose, comme nous l'avons établi dans un travail antérieurement publié. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Traitement par l'oxygène, à la pression atmosphérique, de l'homme empoisonné par l'oxyde de carbone.* Note de M. N. GRÉHANT, présentée par M. Edmond Perrier.

« Les recherches des Professeurs Haldane et Mosso, qui ont reconnu que les animaux placés dans l'oxygène comprimé résistent à de très fortes pro-

portions d'oxyde de carbone, m'ont donné l'idée de faire plusieurs expériences comparatives dont les résultats me paraissent de la plus haute importance au point de vue de la lutte contre l'empoisonnement par l'oxyde de carbone dont la fréquence ne diminue pas.

» Mes recherches portent sur deux points :

» 1° Sur la différence d'action de mélanges d'air et d'oxygène renfermant 1 pour 100 d'oxyde de carbone;

» 2° Sur les différences dans la durée de l'élimination ou de la disparition de l'oxyde de carbone dans le sang d'un animal empoisonné, selon que l'on fait respirer à cet animal de l'air pur ou de l'oxygène après l'empoisonnement.

» Lorsqu'on fait respirer à un chien de l'air renfermant 1 pour 100 d'oxyde de carbone, l'animal meurt en vingt minutes, par arrêt des mouvements respiratoires et des mouvements du cœur; au bout de quinze minutes, l'animal est déjà fort malade et le sang renferme beaucoup d'oxyde de carbone combiné avec l'hémoglobine.

» J'ai reconnu qu'un chien peut respirer un mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone à 1 pour 100 pendant quarante-cinq minutes et même pendant deux heures quinze minutes sans que l'animal succombe.

» Dans une seconde série d'expériences, j'ai produit chaque fois chez les animaux (chiens) un empoisonnement partiel par un mélange d'air et d'oxyde de carbone à 1 pour 100 pendant treize à quinze minutes et j'ai fait alors une première prise de 20^{cc} de sang qui a été injecté dans mon appareil à extraction des gaz du sang : on a recueilli les gaz dans une première cloche, le sang étant chauffé à 40° sans acide, puis dans une seconde cloche, le sang étant porté à 100° après addition de 20^{cc} d'acide phosphorique hydraté qui déplace complètement l'oxyde de carbone.

» Voici les Tableaux des résultats obtenus, les gaz étant ramenés secs à 0° et à la pression de 760^{mm}.

Respiration de l'air pur.

100^{cc} de sang renfermaient :

CO ² .	O.	CO.	
30,3	2,9	18,1	au bout de quinze minutes d'empoisonnement
36,8	10,5	10,5	au bout d'une heure de respiration d'air pur
37,5	15,5	5,4	au bout de deux heures
42,4	16,6	4,5	au bout de trois heures

Respiration d'oxygène à 90,3 pour 100.

100^{cc} de sang renfermaient :

CO ² .	O.	CO.	
15,6	2,2	16,2	au bout de treize minutes d'empoisonnement
29	14	5,2	après quinze minutes de respiration d'oxygène
33,3	12	3,4	après trente minutes
40,6	18,8	1,1	après une heure

» On voit immédiatement, par la comparaison des deux Tableaux, que si l'on fait respirer à un animal empoisonné et menacé de mort de l'oxygène à 90 pour 100, au bout d'une heure, 100^{cc} de sang artériel contenaient 18,8 d'oxygène et seulement 1,1 d'oxyde de carbone, tandis que si l'on fait respirer de l'air pur après un empoisonnement semblable, au bout de trois heures, en un temps triple, 100^{cc} de sang artériel contenaient 16,6 d'oxygène et encore 4,5 d'oxyde de carbone, quatre fois plus qu'après une heure de respiration d'oxygène. *L'élimination et la disparition du poison sont donc considérablement accélérées par l'emploi de l'oxygène, qui s'impose dans le traitement de l'intoxication oxycarbonée.* »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analogies entre les actions diastasiques du platine colloïdal et celles des diastases organiques.* Note de M. G. BREDIG, présentée par M. Duclaux.

« La mousse de platine et les solutions colloïdales de platine présentent beaucoup d'analogies, au point de vue des propriétés oxydantes, avec cette classe de diastases et de ferments qui produisent des oxydations ; c'est ainsi, par exemple, que le platine colloïdal accélère l'oxydation du pyrogallol comme le fait la laccase de G. Bertrand ; de même la décoloration de l'indigo par l'eau oxygénée est accélérée aussi bien par le sang et certaines diastases que par le platine colloïdal et la mousse de platine (Schönbein).

» Une analogie très nette entre les diastases organiques et le platine colloïdal apparaît dans l'action des acides et des alcalis. L'addition d'acides et de sels diminue l'activité du platine colloïdal, de même qu'elle diminue l'action catalytique des diastases sur l'eau oxygénée (Jacobson). L'addition de faibles quantités d'un alcali augmente l'activité du platine colloïdal ; des quantités plus grandes le diminuent ; il existe un optimum, et le même optimum existe pour l'action des alcalis sur les diastases.

» Enfin une dernière analogie très frappante est l'action des poisons sur le platine colloïdal. Les poisons des diastases et du sang sont aussi des poisons pour le platine colloïdal ; ces substances (par exemple acide cyanhydrique, cyanure d'iode, H^2S , CO , AsH^3 , le nitrite d'amyle, l'hydroxylamine, etc.) arrêtent l'action du platine colloïdal lorsqu'elles sont ajoutées déjà en quantité très faible. C'est ainsi que l'acide cyanhydrique en solution $\frac{1}{40000000}$ normale (contenant 1 gramme-molécule dans 40000000 de litres) ralentit nettement l'action catalytique du platine colloïdal sur l'eau oxygénée. Mais lorsqu'on fait disparaître l'acide cyanhydrique l'action

catalytique réapparaît; et l'on sait que la même propriété s'applique aux ferments organiques et au sang.

» De même encore l'oxyde de carbone diminue l'activité du platine colloïdal, mais ce dernier reprend son activité après élimination de CO.

» Schönbein et Schaer avaient montré que l'ordre dans lequel on ajoute l'acide cyanhydrique et l'eau oxygénée au sang a une importance pour la force de l'inhibition de l'acide; j'ai trouvé avec M. Ikeda le même fait pour le platine colloïdal : l'acide cyanhydrique diminue l'activité du platine colloïdal beaucoup plus lorsqu'il est ajouté avant l'eau oxygénée que s'il est ajouté après; le même fait a lieu aussi pour CO.

» L'iode est aussi (d'après les expériences de M. Ikeda) un poison intense pour le platine colloïdal. Une solution contenant 1 gramme-molécule d'iode dans 10 millions de litres et une solution contenant 1 gramme-molécule de cyanure d'iode dans 40 millions de litres ralentissent l'action catalytique du platine.

» Le chlorure de mercure agit nettement en solution de 1 gramme-molécule dans 1 million de litres, le cyanure de mercure est aussi un poison, mais beaucoup moins intense, résultats analogues à ceux obtenus par Paul et Krönig ⁽¹⁾ sur l'action toxique des sels de mercure sur les spores.

» Voici les substances dont l'action a été étudiée, et les dilutions pour lesquelles l'action inhibitrice est encore nette, les nombres représentent le nombre de litres contenant 1 gramme-molécule : acide cyanhydrique, 40000000; cyanure d'iode, 40000000; iode, 10000000; brome, 30000; acide sulfhydrique, 10000000; sulfure de carbone, action nette; thiosulfate de soude, 5000; oxyde de carbone, plus de 1000; phosphore, 20000; phosphure d'hydrogène, 4000; arsenic hydrogéné, action très forte; acide arsénieux, action faible; nitrite d'amyle, action forte; acide azoteux, action assez nette; chlorhydrate d'hydroxylamine, 25000; hydrazine, douteux; aniline, action assez forte; nitrobenzol, action faible; sublimé, 1000000; cyanure de mercure, 200; pyrogallol, 1000; chlorate de potasse, action nulle à la concentration de 1000 litres.

» M. le professeur Ed. Schaer (Strasbourg), en étudiant l'influence de ces différents poisons sur l'action catalytique du sang dans la décomposition de l'eau oxygénée, a trouvé des résultats très voisins des précédents.

(¹) *Zeitschrift f. physikalische Chemie*, t. XXI, p. 414; 1896.

» En résumé, sans vouloir affirmer l'identité des métaux colloïdaux avec les diastases, je pense que ces solutions colloïdales peuvent être considérées comme des *modèles* de diastases inorganiques : 1° à cause de leur action catalytique intense; 2° à cause de leur état colloïdal hétérogène, présentant une surface très grande pouvant donner lieu à des transformations irréversibles; 3° à cause de leur faculté de fixer certains corps ou bien en formant des combinaisons chimiques complexes, ou bien par absorption. »

MÉDECINE. — *Propriétés coagulantes du mucus : origines et conséquences.*

Note de MM. CHARRIN et MOUSSU, présentée par M. d'Arsonval.

« Nous avons établi qu'injecté dans les vaisseaux, après dilution et filtration, le mucus des voies respiratoires des grands animaux provoque une mort immédiate, en déterminant une prompte coagulation du sang.

» Malgré des essais variés, nous n'avons pas, jusqu'à ce jour, réussi à augmenter notablement la résistance de l'animal à cette action aussi rapide qu'intense. Toutefois, ces essais nous ont amenés à découvrir que l'introduction de doses minimales, progressives, comparables à celles que l'on fait pénétrer quand on immunise contre des bactéries, peut être suivie, sans occasionner de désordres bien apparents, de la formation de caillots plus ou moins volumineux, que l'on décèle plus tard, de préférence dans le cœur droit au moment de l'autopsie. Or, on conçoit aisément la portée de ces constatations, qui révèlent une cause jusque-là méconnue de thromboses ou d'embolies.

» L'importance de cette cause tient, du reste, en partie, à la diffusion du mucus dans l'économie, comme aussi à la multiplicité de ses origines.

» Dans les conduits aériens, la genèse de ces principes coagulants peut être attribuée soit aux bactéries toujours présentes sur ces surfaces de revêtement, soit, conformément à ce que pense Cesaris-Demel en s'appuyant sur des travaux de Foa, à l'épithélium de la muqueuse.

» Il existe, en effet, dans certaines cultures le plus ordinairement assez anciennes, en particulier dans celles du bacille pyocyanique, des produits visqueux qui, en réalité contiennent de la mucine (¹).

(¹) Cette mucine, mise en évidence dans ces cultures par Charrin et Desgrez (*Soc. biol.*, 1889), paraît être, en partie tout au moins, l'élément qui intervient activement

» Or si l'on injecte, dans les veines d'un lapin pesant environ 2^{kg}, ces produits visqueux filtrés, en dilution aqueuse, salée ou très faiblement alcalinisée, on voit apparaître divers accidents (léger tremblement, abattement plus ou moins prononcé, oscillations thermiques, dyspnée assez intense, etc.) proportionnels aux quantités introduites; mais, en dehors des cas où l'on fait pénétrer des volumes considérables ou des toxines spécialement actives mélangées à ce mucus, le plus souvent la mort ne survient pas immédiatement. Quoi qu'il en soit, que l'animal succombe ou qu'on le sacrifie, à l'autopsie pratiquée sans retard on décèle, principalement dans les cavités du cœur droit encore contractile, de petits caillots, et le sang, surtout dans le tronc porte, se coagule plus rapidement qu'à l'état normal.

» Au point de vue de la formation hâtive de ces caillots et de la promptitude de cette coagulation, on observe des résultats analogues quand on pousse, dans les vaisseaux, quelques centimètres cubes d'eau renfermant en solution, d'une part, du chlorure de sodium (7 pour 1000) ou du carbonate de soude (toujours 1^{er} par litre), d'autre part, le produit obtenu en raclant (après expulsion par lavage du contenu) la surface interne de l'intestin d'un enfant mort en naissant, avant d'avoir respiré ou plus encore pris du lait, autrement dit d'un intestin privé de germes.

» Il est cependant juste de remarquer que, dans ce produit aussi bien que dans les cultures, les principes modificateurs de cette coagulation sanguine semblent exister en proportions infiniment moindres que dans la vessie et par-dessus tout dans les voies respiratoires des grands animaux : au lieu de quelques centigrammes, il est nécessaire d'injecter des grammes (5 à 7). A vrai dire, pour comparer très exactement ces proportions, il faudrait pouvoir agir exclusivement à l'aide de ces substances coagulantes à l'état de pureté. — En tout cas, faute de quantité ou par suite de variations qualitatives, ces substances, retirées de cet intestin de mort-né ou issues de la vie des microbes, paraissent également plus sensibles à l'action de la chaleur que les composés de même ordre recueillis dans la trachée ou les bronches d'un cheval.

dans cette coagulation due au mucus, attendu que cet élément, par bien des caractères, se rapproche de cette mucine : précipitation par l'acide acétique, redissolution par la soude, résistance relative (après dilution) à 100°, présence du soufre, etc. — Peut-être aussi convient-il de songer à une nucléo-albumine associée, bien qu'en général le phosphore soit assez rare.

» Ces remarques n'atténuent pas la netteté des phénomènes enregistrés ; aussi en présence de ces phénomènes on est légitimement autorisé à conclure que les principes coagulants que nous avons découverts dans le mucus peuvent dériver soit des cellules de l'organisme, soit des cellules bactériennes. C'est là, d'ailleurs, une donnée qui s'ajoute, à titre de probabilité, aux arguments que nous avons développés pour établir l'intervention de la mucine elle-même dans la genèse de ces modifications dyscrasiques, attendu que cette mucine relève de cette double origine organique ou microbienne.

» Ajoutons, en terminant, que ces modifications sanguines font partie des désordres morbides que l'injection des vieilles cultures pyocyaniques fait apparaître au bout de quelques instants, tandis que d'autres troubles, tels que les hémorragies, l'entérite, etc., provoqués par des mécanismes directs ou indirects, ne s'observent que plus tard, dix ou vingt heures après cette injection ; il faut que l'animal survive pendant un temps suffisant. Or, dans les bouillons, dans les milieux de développement de ce bacille pyocyanique, les substances, capables de déterminer ces hémorragies, ces lésions intestinales, sont sécrétées dès le début ; par contre, les composés muqueux ne sont fabriqués que longtemps après, détail à rapprocher de l'apparition en général tardive, au cours des maladies, des caillots, des thromboses de la période cachectique. — Cette dissociation, cette succession tant dans la production des accidents que dans celle des éléments solubles bactériens, apportent, après plusieurs autres, des arguments manifestes en faveur de l'opinion (1) que l'un de nous, avec faits à l'appui, a formulée il y a douze ans, à savoir qu'en dehors d'une toxine principale, caractéristique, parfois spécifique, un microbe pathogène donne naissance à différents poisons morbifiques secondaires. »

(1) Avec le professeur Bouchard, dès 1889, j'ai soutenu cette notion, aujourd'hui admise, de la multiplicité de ces sécrétions microbiennes, les unes agissant sur la circulation, les autres sur le névraxe, le tube digestif ou la respiration, etc. La toxine spéciale mise à part, la prédominance de l'un de ces poisons secondaires peut expliquer certaines localisations ou encore le type morbide observé, type cardiaque, cérébro-médullaire, abdominal, thoracique, etc., de l'infection.

HISTOLOGIE. — *Sur une réaction histochimique différentielle des leucocytes et sur la production expérimentale et la nature des granulations chromatophiles de ces cellules.* Note de M. HENRI STASSANO, présentée par M. Joannes Chatin.

« Sur un grand nombre de préparations de leucocytes, soit du sang, soit de l'exsudat péritonéal (cobaye, rat, pigeon, canard, grenouille), j'ai remarqué, en employant le mélange de Romanowsky, que ce qui différencie les leucocytes dits *polynucléaires* de ceux qualifiés de *mononucléaires*, c'est moins l'aspect de leur noyau que la manière dont leur protoplasma se comporte avec ce réactif. Le protoplasma des premiers, en effet, demeure incolore, tandis que le protoplasma des seconds se teint toujours en bleu gris.

» Quelques polynucléaires retiennent dans leurs granulations, plus ou moins apparentes, l'éosine du mélange Romanowsky, et d'autres, encore moins nombreux, fixent les deux couleurs à la fois, donnant au protoplasma des nuances qui vont du rouge brique au violet rougeâtre. Ce mélange, on le sait, colore différemment les mêmes éléments cellulaires, et prend aussi, *in vitro*, des colorations différentes, selon la réaction chimique du milieu. Dans aucun cas, cependant, ces granulations ne confèrent au protoplasma des polynucléaires la même coloration qu'à celui des mononucléaires, ni cette texture, en filigrane, que ces derniers prennent en s'étalant, et qui les fait ressembler à des rhizopodes.

» Cette différence d'affinité des protoplasmas des deux groupes de leucocytes relève, vraisemblablement, de leurs différentes propriétés chimiques, auxquelles se rattachent les fonctions qui distinguent les mononucléaires des polynucléaires. Des observations de sang humain me permettent d'étendre ces remarques aux leucocytes de notre espèce.

» Neusser a vu augmenter les leucocytes à granulations éosinophiles dans le sang circulant après l'injection de produits tels que pilocarpine, tuberculine, sels de fer. J'ai repris ces expériences en me limitant à la cavité péritonéale, où il est facile de provoquer une intense leucocytose en injectant quelques centimètres cubes de solution physiologique ou de bouillon, et d'où il est non moins facile de retirer des échantillons de l'exsudat, riche en leucocytes, qui s'y produit.

» En injectant dans le péritoine d'un cobaye du sang de pigeon, j'ai constaté que,

dans beaucoup de leucocytes polynucléaires, le protoplasma se charge progressivement de granulations éosinophiles. Le nombre de ces leucocytes granuleux semble augmenter à mesure que se prolonge le séjour du sang de pigeon dans l'abdomen. En même temps, les hématies injectées deviennent plus fragiles; leur protoplasma se colore moins énergiquement par le mélange Romanowsky; dans certaines hématies, on remarque même des espaces raréfiés leur donnant l'aspect d'hématies parasitées.

» La production des granulations éosinophiles dans les leucocytes du cobaye coïncidant avec toutes ces différentes modifications des hématies introduites dans le péritoine de cet animal, modifications qui trahissent vraisemblablement la sortie partielle, sinon totale, de l'hémoglobine chez les globules rouges du pigeon, j'ai été amené à rechercher s'il n'y avait pas un lien de cause à effet entre ces modifications et la production des éosinophiles.

» J'ai injecté simplement, à cet effet, du sang laqué de pigeon dans l'abdomen du cobaye. Une à deux heures après l'injection, les leucocytes éosinophiles y dépassent déjà la proportion de deux à quatre pour cent : on sait que, dans la cavité péritonéale, les polynucléaires chromatophiles sont habituellement au-dessous de cette proportion, et que dans le sang circulant ils sont encore plus rares à l'état normal. A partir de ce moment, ces leucocytes granuleux augmentent de nombre jusqu'à atteindre parfois, le lendemain, la moitié du nombre total des polynucléaires de l'exsudat péritonéal. L'affinité de l'éosine pour l'hémoglobine est bien connue des histologistes; aussi peut-on rattacher le résultat de cette expérience, plusieurs fois répétée, à la présence de l'hémoglobine dans les leucocytes, dont une des principales fonctions est précisément de débarrasser l'organisme des déchets, des produits nuisibles, etc.

» J'ai injecté, ensuite, une solution étendue d'acide citrique au lieu de l'hémoglobine, pour voir si la pénétration de cet acide à l'intérieur des leucocytes n'y provoquerait pas aussi, en modifiant la réaction du protoplasme, l'apparition de granulations chromatophiles : après une telle injection, le protoplasme de beaucoup de polynucléaires présente effectivement de fines granulations roses tirant au violet.

» J'ai trouvé que l'injection de venin de serpent, qui possède une réaction neutre, donne lieu, comme l'injection d'hémoglobine, à la formation de granulations franchement éosinophiles.

» En provoquant l'afflux de leucocytes par l'injection de solutions de nucléines, dont l'affinité caractéristique est pour les couleurs à fonction basique, j'ai constaté, environ vingt heures après, la présence de quelques polynucléaires à protoplasma légèrement violet remplaçant les éosinophiles des exsudats péritonéaux ordinaires. Par l'injection d'une nouvelle dose de nucléines, ces leucocytes ont augmenté sensiblement de nombre dans l'espace de six à sept heures, présentant, pour quelques-uns au moins, des granulations basophiles très intenses.

» L'origine, demeurée jusqu'à présent obscure, des granulations chromatophiles des leucocytes s'éclaircit, ce me semble, par les résultats expérimentaux que je viens de résumer. Selon l'interprétation qui découle naturellement de ces expériences, les sept types de granulations établis par

Ehrlich résultent de différences soit d'affinités, soit de réactions chimiques, provoquées dans les leucocytes par les substances si diverses que ces derniers peuvent fixer et charrier en circulant à travers les tissus.

» L'émiettement, en très fines granulations, que j'ai observé pour le noyau des hématies de la grenouille (¹), à l'arrivée dans la circulation du saccharate de fer, me porte à penser que les granulations chromatophiles tirent, elles aussi, leur origine de l'appareil nucléaire. Ces granulations, du reste, résistant à la digestion physique (Weiss), se comportent comme de véritables granulations de nucléines. De plus, on sait que les noyaux des leucocytes qui en sont chargés se colorent moins vivement que ceux des leucocytes qui en sont dépourvus. La même chose se passe chez les hématies nucléées, lorsque la chromatine de leurs noyaux diffuse dans le protoplasma pour se combiner au sel de fer injecté.

» L'éosinophilie que les noyaux des hématies affectent quand ils ont retenu du saccharate de fer ou du bichlorure de mercure, fait que j'ai pu reproduire *in vitro*, avec les nucléines retirées d'organes d'animaux mercurialisés, doit être signalée aussi à l'appui de la nature nucléinienne de ces granulations chromatophiles. »

ZOOLOGIE. — *Observations nouvelles sur l'organisation des Pleurotomaires.*

Note de MM. **E.-L. BOUVIER** et **H. FISCHER**, présentée par M. Edm. Perrier.

« Les Gastéropodes du genre Pleurotomaire se rangent parmi les représentants des plus anciennes faunes du monde et, à ce titre, présentent un intérêt des plus vifs pour les zoologistes. Leur animal resta complètement inconnu jusqu'au jour où M. Alexandre Agassiz en captura plusieurs exemplaires dans la mer Caraïbe. Ces exemplaires appartenaient à deux espèces, le *Pl. Quoyana* F. et B. et le *Pl. Adansoniana* Cr. et F., sur lesquelles M. Dall nous a donné quelques renseignements, d'ailleurs fort brefs et très incomplets. Plus récemment, une autre espèce, le *Pl. Beyrichi* Hilg., a été trouvée dans les mers du Japon, où elle ne paraît pas être fort rare.

» M. Agassiz ayant eu l'obligeance de nous communiquer un exemplaire de *Pl. Quoyana*, nous avons pu étudier, il y a deux ans, le système nerveux et la radule de ces curieux Gastéropodes, non sans regretter que le mau-

(¹) *Comptes rendus*, 23 juillet 1900.

vais état de l'exemplaire ne nous permit pas d'étendre notre investigation aux autres systèmes d'organes. Grâce à la générosité de M. Dautzenberg, nous sommes aujourd'hui en état de combler cette regrettable lacune; aussi libéral que dévoué pour la Science, le savant malacologiste nous a remis un animal assez complet de *Pl. Beyrichi* sur lequel nous avons pu faire les observations suivantes.

» Le *Pl. Beyrichi* est dépourvu d'épipodium; son muflle n'a qu'une médiocre longueur et ses yeux se présentent sous la forme d'une cupule ouverte au dehors. Son opercule est très réduit.

» Sa chambre brianchiale est relativement étroite et fort allongée; complètement dépourvu de la fissure palléale que M. Dall a signalée dans les deux espèces caraïbes, le plafond de cette chambre est simplement muni, sur son bord antérieur, d'un large sinus arrondi où rien n'indique les traces d'une fissure dont les bords se seraient soudés.

» Les branchies sont symétriquement situées dans la chambre, à une faible distance du dos; comme dans les autres Diotocardes, elles sont à deux rangées de lamelles, fixées au manteau par un raphé qui correspond à leur partie la plus étroite, et munies d'une pointe libre qui s'aperçoit en avant dans le sinus palléal. La branchie droite est un peu moins large et moins longue que la branchie gauche, commencement d'une atrophie qui conduira aux Diotocardes monobranches. D'ailleurs, ces deux organes sont peu développés et ne s'étendent guère que dans la moitié antérieure de la chambre palléale. La veine afférente suit le milieu de leur bord libre; elle y pénètre en arrière, logée dans une sorte de repli qui se détache du plafond palléal, au-dessous duquel il se présente sous la forme d'une courte cloison dirigée en avant. Chez les autres Diotocardes, les branchies s'étendent jusqu'au fond de la chambre palléale, mais la veine a conservé la position qu'elle occupe chez les Pleurotomaires et atteint les organes respiratoires bien avant leur terminaison. Ainsi l'appareil branchial des Diotocardes s'accroît en arrière des veines afférentes, dont la position reste constante et indique le point où se trouvaient les dernières lamelles dans les formes primitives du groupe; à mesure que s'effectue cette croissance, le bord postérieur du repli palléal signalé plus haut se trouve entraîné en arrière avec le bout postérieur de la branchie, et de la sorte s'explique la cloison bizarre, jusqu'ici incompréhensible, qui divise en deux étages la chambre palléale des autres Diotocardes.

» Le faible développement des branchies des Pleurotomaires et leur localisation dans la moitié antérieure de la chambre semblent justifier

complètement l'hypothèse de Bütschli, d'après laquelle on considère l'organe respiratoire des Diotocardes primitifs comme formé par le déplacement en avant de deux branchies qui se trouvaient en arrière, à droite et gauche du rectum, chez les ancêtres chitoniformes du groupe. Ce déplacement une fois effectué, la cavité palléale s'est approfondie et, comme on l'a vu plus haut, les branchies s'y sont *ultérieurement* allongées. Chez les Pleurotomaires, cet allongement ne s'est pas encore produit, de sorte que ces organes sont remarquablement peu développés. Ils seraient manifestement insuffisants pour les besoins respiratoires sans une disposition anatomique sur laquelle nous allons insister.

» Entre les deux branchies, mais surtout en avant de l'anوس (qui se trouve situé un peu en dedans et en avant du bout postérieur de la branchie droite), le plafond palléal est très richement vascularisé et ressemble absolument à un poumon d'*Helix*. L'axe de cette aire est occupé par un gros vaisseau qui, en avant, reçoit le sang veineux de la cavité antérieure du corps par les grosses veines palléales logées dans le bord du manteau. Des branches nombreuses partent de ce vaisseau axial et, après de nombreuses anastomoses, vont déboucher à droite et à gauche dans le grand sinus branchial efférent qui occupe le raphé d'attache de la branchie correspondante. Ce sinus reçoit en outre, par de nombreux pertuis, le sang hématosé qui s'accumule dans un autre sinus situé au sommet du raphé, entre les deux baguettes anhistes qui soutiennent les branchies à leur base. En arrière de celles-ci, le sinus efférent devient un vrai vaisseau qui se continue jusqu'à l'oreillette en suivant le bord du rein correspondant (¹).

» Ainsi, le sang hématosé qui retourne au cœur provient en partie des branchies, en partie du réseau palléal; ces deux sortes d'organes nous paraissent avoir, dans la respiration, un rôle sensiblement égal. Chez les Prosobranches aquatiques, le premier acquerra nettement la prédominance et le second deviendra la glande muqueuse; chez les Prosobranches terrestres, au contraire, l'appareil branchial disparaîtra totalement et le réseau palléal jouera le rôle de poumon, en conservant d'ailleurs les faibles propriétés muqueuses qu'il présente chez les Pleurotomaires. »

(¹) Les reins occupent, en arrière, le plafond de la chambre palléale et leurs orifices sont situés fort loin en arrière de l'anوس. Le rein gauche paraît plus volumineux que le droit et a une structure tout autre; il côtoie, comme lui, le rectum, mais s'étend moins loin en avant.

EMBRYOLOGIE. — *Sur les diverses cellules de l'ovaire qui interviennent dans la formation de l'œuf des Insectes.* Note de M. A. LÉCAILLON, présentée par M. Alfred Giard.

« Les ébauches ovariennes, chez les Insectes où leur formation a été le mieux étudiée, prennent naissance par suite de deux phénomènes successifs se produisant dans l'embryon à des moments assez éloignés l'un de l'autre. Ces deux phénomènes sont : 1° l'apparition précoce des gonades ; 2° l'entrée de celles-ci dans une enveloppe mésodermique à l'intérieur de laquelle elles resteront désormais incluses. Dans *Clytra læviuscula*, par exemple, les gonades se montrent à la fin de la première journée du développement et ne s'entourent de leur enveloppe mésodermique qu'au commencement de la cinquième journée (la durée moyenne du développement total étant d'environ treize jours). Au moment de l'apparition dont il s'agit, la segmentation est loin d'être terminée et il ne saurait être question encore de feuilletts germinatifs.

» L'origine mésodermique du tissu qui entoure les gonades quand celles-ci pénètrent dans les cavités cœlomiques n'est au contraire pas contestable, car les cellules mésodermiques sont à ce moment très faciles à reconnaître et très différentes des gonades.

» D'après Heymons, le tissu mésodermique ne formerait pas seulement l'enveloppe des ébauches ovariennes ; il donnerait, en outre, naissance à des cellules se mélangeant plus ou moins aux gonades et destinées à fournir plus tard les cellules épithéliales qui formeront les follicules des œufs. Ce fait doit être considéré comme exact ; on verra tout à l'heure cependant qu'il peut y avoir des exceptions à cette règle.

» Ainsi donc l'embryogénie montre que deux sortes d'éléments entrent dans la formation de l'ovaire et, par suite, peuvent servir à l'ovogénèse : les gonades et les cellules mésodermiques qui les enveloppent ou y sont mélangées. Voyons ce qui se produit ensuite chez les Insectes inférieurs. D'après mes observations, il est nécessaire, pour s'en rendre compte, d'examiner successivement : 1° le cas des Aphoruridées, des Poduridées et des Entomobryidées ; 2° celui des Smynthuridées ; 3° celui de *Campodea*, et 4° celui de *Machilis*.

» Dans le premier cas, il n'y a pas de cellules mésodermiques en dehors de celles

qui forment la paroi des ébauches ovariennes (cette observation est conforme aux résultats obtenus par A. Claypole, qui a étudié le développement de l'ovaire d'*Anurida maritima* Guér.). Les gonades donnent naissance aux œufs et aux cellules vitellogènes. Il n'y a pas de follicules ovariens. La vésicule germinative grossit notablement au début de la période pendant laquelle l'œuf reste dépourvu de globules deutoplasmiques; mais ensuite elle diminue et ne semble jouer, dès lors, qu'un rôle insignifiant pendant tout le temps que dure l'accumulation du vitellus nutritif dans l'œuf. Ce sont alors, au contraire, les cellules vitellogènes qui se développent énormément; leur noyau, par sa grosseur et sa richesse en éléments chromatiques, accuse la grande part qu'elles prennent à l'élaboration des matériaux qui s'accumulent dans l'œuf. Les cellules de la paroi ovarienne restent toujours très petites, et ça et là quelques-unes d'entre elles seulement, situées près des œufs, grossissent un peu.

» Dans les trois familles dont il s'agit ici, les éléments dérivés des gonades sont donc de deux sortes : les œufs et les cellules dites *vitellogènes*; ces deux catégories d'éléments assurent à peu près, à eux seuls, tout le travail chimique nécessaire pour faire passer l'œuf à l'état de maturité; on peut même admettre que, à ce point de vue, le rôle des cellules vitellogènes est prépondérant.

» Dans les *Smythuridées*, les cellules mésodermiques surajoutées aux gonades manquent également, et par suite aussi les follicules ovariens. Les gonades donnent encore naissance d'une part aux œufs, d'autre part à des cellules vitellogènes. Ces deux sortes d'éléments évoluent comme dans le cas précédent. Mais ici, les cellules mésodermiques qui forment la paroi ovarienne prennent une part très active aux phénomènes de l'ovogenèse. Elles acquièrent une taille considérable et proéminent vers l'intérieur de la poche ovarienne. Elles finissent par former un réseau enserrant étroitement les groupes constitués par les œufs accompagnés de cellules vitellogènes. Vers la fin de l'ovogenèse elles s'atrophient peu à peu comme les cellules vitellogènes elles-mêmes. L'élaboration des matières qui doivent s'accumuler dans l'œuf est donc répartie, chez les *Smythuridées*, entre l'œuf lui-même, les cellules sœurs de l'œuf et les cellules mésodermiques de la paroi ovarienne; ces dernières paraissent avoir le principal rôle.

» Dans *Campodea*, les cellules mésodermiques surajoutées aux gonades sont présentes (à la région postérieure de la chambre germinative). Il se forme de vrais follicules ovariens, mais les cellules en sont toujours très peu volumineuses. Il se produit encore des œufs et des cellules vitellogènes aux dépens des gonades.

» L'activité principale, dans l'élaboration des matériaux de réserve, est dévolue aux cellules vitellogènes.

» Dans *Machilis*, on trouve des cellules mésodermiques situées à la partie la plus antérieure de la chambre germinative. Il se produit des follicules ovariens ayant des cellules un peu plus volumineuses que chez *Campodea*.

» Mais ici apparaît une disposition qui deviendra fréquente chez les Insectes supérieurs : toutes les gonades produisent des œufs, de sorte qu'il n'y a plus de cellules vitellogènes.

» Il est alors facile d'observer que presque tout le travail chimique nécessaire par l'emménagement des globules deutolécithiques est fourni par l'œuf lui-même. Le noyau de celui-ci grandit beaucoup et les éléments chromatiques, qu'il renferme

prennent un développement qu'ils étaient bien loin d'atteindre dans les trois cas précédents.

» En résumé, les faits que l'on observe dans l'ovaire des Insectes inférieurs donnent le droit d'admettre que, chez ces animaux, le travail chimique à la suite duquel d'abondants matériaux de réserve sont accumulés dans l'œuf est effectué par diverses cellules. Les œufs et les cellules vitellogènes, éléments dérivés des gonades, y prennent part; il en est de même des cellules mésodermiques entrant dans la constitution de l'ovaire.

» Mais la part qui revient à chaque catégorie de cellules est très variable; tantôt c'est celle de l'œuf qui est prépondérante, tantôt celle des cellules vitellogènes, tantôt celle des cellules mésodermiques. En réalité, tous ces éléments sont vitellogènes si on les envisage au point de vue physiologique, et seule leur origine les sépare nettement en deux groupes. Chez les Insectes supérieurs, l'ovogenèse se produit dans les mêmes conditions; mais ce sont les dispositions ébauchées chez *Campodea* et chez *Machilis* qui se réalisent le plus souvent, en se perfectionnant surtout par le rôle plus important qu'acquiert l'épithélium folliculaire. Quant au type d'ovaire réalisé dans les Aphoruridées, les Poduridées et les Entomobryidées, et perfectionné davantage chez les Smynthuridées, il semble être resté localisé dans le groupe des Collembolés. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Sur le mécanisme de la propulsion de la langue chez les Amphibiens anoures.* Note de M. MARCUS HARTOG, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

« On chercherait en vain, dans les grands Traités et dans les Mémoires détaillés, une explication du mécanisme de la propulsion de la langue chez les Amphibiens anoures. C'est tout au plus si les auteurs répètent que les muscles génioglosses sont les protracteurs, et les hyoglosses les rétracteurs de cet organe. Et pourtant ces animaux font partout, depuis longtemps, les frais de l'initiation de l'étudiant aux problèmes de la Physiologie et de l'Anatomie.

» Ayant à faire chaque année un Cours de Biologie élémentaire qui commence par l'étude détaillée de la Grenouille, j'avais depuis longtemps remarqué cette lacune. J'ai réussi à la combler et à montrer par une expérience des plus simples comment l'animal lance sa langue en dehors de sa bouche en la renversant.

» Je mets à nu la langue par l'ablation de la partie de la mâchoire supérieure et du crâne, je fais un petit trou dans le muscle sous-maxillaire (mylohyoïdien), par lequel j'introduis une canule, et j'insuffle de l'air. La langue se gonfle, se redresse et s'élance. Il est nécessaire d'aider le mouvement en tirant l'os hyoïde en avant. Ou bien j'injecte, au lieu d'air, du beurre de cacao additionné de carmin et fondu, et je maintiens la pression jusqu'à refroidissement de la masse : cette manipulation révèle un énorme espace lymphatique entre le muscle sous-maxillaire et l'os hyoïde, espace qui se prolonge, en passant par la fente médiane, entre les muscles, dans la cavité de la langue même ; là il se ramifie en s'insinuant entre les fascicules en éventail de ses muscles intrinsèques et atteint l'extrémité élargie de l'organe. Désormais les rôles des divers muscles sont clairs : les muscles pétrohyoïdiens soulèvent l'os hyoïde et le font avancer, action complétée par les géniohyoïdiens. Les génioglosses et styloglosses peuvent bien commencer la dilatation de la langue en raccourcissant et, par conséquent, élargissant sa cavité ; mais c'est surtout le muscle sous-maxillaire qui, par sa contraction, doit chasser la lymphe dans la cavité de la langue ; c'est lui le vrai propulseur de l'organe. Pour la rétraction, les muscles génioglosses et hyoglosses doivent, par compression, la ramener jusque dans la bouche : les muscles sternohyôïdiens et omohyôïdiens rétractent les attaches de la langue à l'os hyoïde ; et la fermeture de la bouche par les muscles qui relèvent la mandibule presse la langue contre le palais et en chasse le reste de la lymphe.

» On voit que la propulsion brusque de la langue chez les Anoures est une érection comparable à la protrusion si lente du pied chez les Lamellibranches : dans les deux cas, c'est une *propulsion*, non une *prétraction*.

» Silvestro Baglioni, dans une étude remarquable sur la respiration des Grenouilles ⁽¹⁾, vient de constater que, dans cet acte, au moment du rétrécissement de la cavité de la bouche « wird die Zunge sehr deutlich » nach vorn und oben gezogen ». Pour que ce mouvement s'accroisse et se transforme en propulsion de la langue, il ne faut qu'un avancement plus complet de l'os hyoïde et une plus forte contraction du muscle sous-maxillaire. »

VITICULTURE. — Sur le géotropisme des racines de la vigne.

Note de M. J.-M. GUILLON, présentée par M. Prillieux.

« Les racines naissant à la base des boutures de la vigne suivent, sous l'influence de la pesanteur, une direction oblique (géotropisme positif) très variable suivant les espèces, les variétés et les hybrides. Cette obli-

(1) In *Arch. f. Anatomie u. Physiolog. : Phys. Abth.*, 1900, Suppl. Bd, p. 36.

quité des racines est très intéressante à connaître pour les vignes américaines, car, sans être la cause unique des variations de l'adaptation aux divers sols, elle constitue cependant, à ce point de vue, un document des plus précieux.

» En effet, les cépages dont les racines tendent à se rapprocher plus ou moins de la verticale sont susceptibles de résister plus que les autres à la sécheresse. Ils vont chercher l'humidité dans les couches plus profondes, en des points où elle est peu sujette aux variations extérieures. Par contre, les cépages à racines traçantes sont plus exposés à souffrir d'une sécheresse prolongée. Ces considérations ont donc leur importance pour la reconstitution d'un vignoble.

» Enfin l'obliquité caractéristique de chaque cépage américain fait qu'ils vont puiser leur nourriture dans des régions plus ou moins éloignées de la surface du sol et qu'il y a lieu d'en tenir compte pour le choix et l'application des engrais.

» On peut arriver à classer à ce point de vue les espèces, variétés ou hybrides en mesurant l'angle que fait avec la verticale la direction des racines secondaires (direction d'équilibre géotropique). Il suffit, pour déterminer cet angle, que j'appellerai *angle de géotropisme*, de faire raciner des boutures dans un liquide nutritif où rien ne vient s'opposer à la direction naturelle des racines, ou d'observer pendant plusieurs années les racines des cépages expérimentés dans une même pépinière constituée par un sol meuble, profond et frais.

» J'ai étudié l'angle de géotropisme de la plupart des espèces, variétés ou hybrides de vignes américaines utilisées pour la reconstitution du vignoble. Voici le résumé de mes observations :

Noms des cépages.	Angle de géotropisme.
<i>Rupestris du Lot</i>	20°
<i>Riparia</i>	75 à 80 suivant les formes.
<i>Berlandieri</i>	25 à 35 »
<i>Riparia</i> × <i>Rupestris</i>	40 à 60 »
<i>Berlandieri</i> × <i>Riparia</i>	60 à 75 »
<i>Rupestris</i> × <i>Berlandieri</i>	40 à 50 »
<i>Berlandieri</i> × <i>Riparia-Rupestris gigantesque</i> ..	55 à 60 »
<i>Franco-Rupestris</i>	35 à 60 »
<i>Franco-Berlandieri</i>	45 à 50 »

» Si, d'une façon générale, plus l'angle de géotropisme est aigu, plus la

plante résiste à la sécheresse, cette observation peut être modifiée par la profondeur plus ou moins grande du sol et par la grosseur des racines auxquelles les vaisseaux à plus gros diamètre communiquent des propriétés particulières. Enfin, la direction des racines de la vigne, de même que les autres plantes, est soumise à certaines influences, comme celles de l'humidité (hydrotropisme), de la pression, etc. »

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la découverte, dans les dépôts permians supérieurs du nord de la Russie, d'une flore glossoptérienne et de reptiles Pareiasaurus et Dicynodon.* Note de M. V. AMALITZKY, présentée par M. Albert Gaudry.

« Les dépôts permians de la Russie comprennent des formations marines et continentales. Ces dernières contiennent dans les étages inférieurs une flore lépidendronienne du type du *Rothliegendes* d'Allemagne, tandis que les étages supérieurs contiennent des marnes et des grès bigarrés, longtemps considérés comme dépourvus de fossiles. J'ai réussi à y trouver une riche faune de Lamellibranches, que j'ai décrite en 1892 ⁽¹⁾ sous les noms de *Palæomutela*, *Oligodon* et *Palæanodonta*. En 1895, alors que j'étudiais ⁽²⁾, à Londres, les Lamellibranches du Karoo inférieur de l'Afrique méridionale, je remarquai nombre de formes identiques avec celles des dépôts permians supérieurs de Russie. Je supposai que je pourrais découvrir dans ces dépôts d'autres organismes semblables à ceux qui ont été trouvés dans le système du Karoo inférieur de l'Afrique méridionale. Comme champ de mes explorations futures, je choisis le rayon de la Soukhona et de la Dvina, où le professeur Barbot de Marny avait recueilli en 1864, dans les dépôts permians développés suivant la rivière Vytchegda, une empreinte en forme de noyau de *Calamites arenaceus*, qui indiquait une formation continentale.

» Mes explorations, pendant une période de quatre ans, de 1895-1898, prouvèrent, en effet, que les dépôts permians supérieurs continentaux du courant inférieur de la Soukhona et du courant supérieur de la Dvina du

⁽¹⁾ *Ueber die Anthracosien der Permformation Russlands* (*Palaeontographica*, Vol. XXXIX).

⁽²⁾ *A comparison of the Permian freshwater Lamellibranchiata from Russia with those from Karoo System of South Africa* (*Journ. Geol. Soc.*, Vol. II; Aug. 1895).

Nord sont homotaxiques au système du Karoo inférieur de l'Afrique méridionale et de la Gondwana inférieure de l'Inde. Cette homotaxie est démontrée par la découverte, dans les dépôts permians supérieurs précités du nord de la Russie, des formes suivantes, identiques avec celles que l'on a trouvées dans le système du Karoo ou de la Gondwana : *Glossopteris indica* Schimper, *Glossopteris angustifolia* Feistmantel, *Glossopteris stricta* Bunb, *Gangomopteris major* Feist., *Gangomopteris cyclopteroides* Feist.; de nombreux *Vertebraria*; des rhizomes de *Glossopteris*; des reptiles des genres *Pareiasaurus* et *Dicynodon*, ainsi que des coquilles de *Palæomutela Inostranzewi* et *Palæomutela Keyserlingi*.

» La position stratigraphique de l'étage à *Pareiasaurus*, *Dicynodon* et à *Glossopteris* dans le nord de la Russie est déterminée par le schéma suivant de couches, à partir d'en haut :

» 1° Marnes et grès du village Aristov, près de la ville de Véliki-Oustioug, se rapportant par leur âge au *Zechstein* supérieur et contenant : *Synocladia virgulacea* Pill., *Acanthocladia anceps* Schl., *Edmondia elongata* Howse, *Loxonema Gibsoni* Brown, *Loxonema Altenburgensis* Geiss., *Turbo obtusus* Brown.

» 2° ÉTAGE GLOSSOPTÉRIEN représenté par des marnes bigarrées avec des inclusions lenticulaires de sables et de grès développés suivant le courant inférieur de la Soukhona (d'Opoki à Véliki-Oustioug) et le courant supérieur de la Dvina du Nord (de Véliki-Oustioug à Kotlas) avec la flore glossoptérienne citée et une faune de reptiles (*Pareiasaurus*, *Dicynodon*) et d'Anthracosides (*Palæomutela*, *Oligodon* et *Palæanodonta*).

» 3° Marnes et sables reposant à Opoki et à Jéciptsev au-dessous de l'étage glossoptérien et contenant une flore permienne inférieure avec *Callipteris conferta*, *Lepidodendron*, etc.

» 4° Grès, marnes et sables de Krasnoborsk de la Toïma supérieure et de la Seftra avec la faune maritime permienne inférieure suivante : *Geinitzella columnaris* Schl., *Fenestella retiformis* Schloth, *Productus Cancrini* Vern., *Macrodon Kingianum* Vern., *Leda speluncaria* Geinitz, *Nucula Beyrichi* Schaueroth, *Backewellia ceratophaga* Schl., *Schizodus rossicus* Vern., *Schizodus planus* Golowk., *Streblopteria sericea* Vern., *Murchisonia subangulata* Vern.

» Voyant le succès des fouilles opérées en 1899, le gouvernement russe a accordé 50000 roubles (200000^{fr}) pour faire des travaux sur une grande échelle.

» Les fouilles, dans l'étage glossoptérien de Russie, ont été pratiquées en 1899 et en 1900 le long de la rive de la Dvina du Nord, près de la station Kotlas, au lieu dit : *Sokolki*. Pendant ces deux années, les fouilles ont donné des résultats des plus abondants; elles ont amené entre autres la découverte de quinze à vingt squelettes de *Pareiasaurus*, dont quelques-uns atteignent une longueur de 4^m, quatre squelettes de reptiles offrant de la ressemblance avec les *Rhopalodontia*, de 2^m de longueur, et quelques groupes d'ossements appartenant aux *Dicynodontia*, beaucoup de nouveaux genres de Théromorphes et probablement de Dinosauriens, et enfin quelques squelettes assez grands de Stégocéphales (*Melanerpeton* et autres). Tous ces ossements sont engagés dans d'énormes concrétions qui ont été trouvées sur le même horizon et gisaient les unes à côté des autres; quelquefois même les squelettes étaient entassés l'un sur l'autre, ce qui fait supposer que ces nombreux squelettes de reptiles et d'amphibies ont été enterrés au fond de la rivière, après avoir été amenés là par suite de quelque catastrophe, et recouverts ensuite par du sable de rivière.

» Un laboratoire paléontologique a été actuellement monté près l'Université de Varsovie, afin de préparer les squelettes. Au mois de décembre 1900, le laboratoire a terminé la préparation d'un squelette de 11 pieds de long. Il appartient à une nouvelle espèce de *Pareiasaurus*, proche de *Pareiasaurus Baini* Seeley, mais qui s'en distingue par la construction de la queue droite, du bassin plus étroit, par la tête plus petite comparativement au tronc et encore d'autres caractères. »

GÉOLOGIE. — *Les formations tertiaires et quaternaires de la vallée de Bellegarde*. Note de M. H. DOUXAMI, présentée par M. Michel Lévy.

« La vallée de Bellegarde est limitée à l'ouest par la chaîne du Colombier de Culoz, à l'est par la chaîne du Reculet-Credo-Vuache-Mont de Musiège.

» Elle se prolonge au nord, en se bifurquant, d'un côté par le vallon de la Mantière, la vallée de Mijoux et le vallon des Dappes jusque près des Rousses, et d'un autre côté par le plateau de Montanges du Ladaï et de Champfromier, le long du pli faille de Champfromier jusque dans la combe d'Evoaz. Au sud, la vallée s'élargit considérablement et se rattache à la grande plaine molassique de Rumilly, prolongement méridional de la partie de la plaine suisse située à l'ouest de l'anticlinal de la molasse et du mont Salève.

» Le bassin de Bellegarde présente en son milieu un bombement anticlinal (dôme) qui fait affleurer dans le lit de la Valserine et du Rhône les terrains albiens et aptiens, bien connus par leurs fossiles, et le Barrémien supérieur, moyen et inférieur. Le Barrémien moyen présente le faciès urgonien.

» Toute cette région fut émergée à la fin du Secondaire et soumise à des phénomènes d'érosion considérable : aussi les premiers dépôts tertiaires que l'on rencontre sont des dépôts continentaux d'âge éocène moyen et supérieur, constitués par des sables blancs ou jaunâtres, avec silex provenant de la destruction des couches sénoniennes, de l'Aptien et du Gault même en certains points; ils forment des dépôts plus ou moins étendus dans toute la région, et sont souvent intimement liés avec des minerais de fer (Salève, Senier près d'Annecy); nous rattachons à ces dépôts les formations dites *sidérolithiques* de Collonges, Chénier.

» Reposant sur ces sables éocènes, lorsqu'ils existent, sur le Gault, ou le Barrémien, se trouvent des dépôts oligocènes renfermant, avec *Helix rugulosa* et *H. Ramondi*, *Planorbis cornu*, *Pl. declivis* et la riche faune de vertébrés de Challonges-Pyrimont. Ils comprennent de bas en haut :

» 1° Des marnes bigarrées avec, à la base et à différents niveaux, des intercalations de conglomérat calcaire à éléments jurassiens;

» 2° Des argiles, marnes, grès de couleurs également très variées avec intercalations, dans toute la vallée des Usses, de lentilles de gypse fibreux et des bancs calcaires exploités pour dalles vers Droisy et Crempigny; les bancs inférieurs sont fossilifères. C'est dans ces bancs calcaires supérieurs, surtout bien développés au sud de la vallée des Usses, que l'on a rencontré des grès tendres et des assises marneuses lignitifères (Crempigny, Saint-André);

» 3° Des grès et marnes gréseuses micacées passant insensiblement aux couches de la molasse marine fossilifère, à *Pecten præscabriusculus*.

» Le miocène, transgressif à l'ouest, est représenté par un puissant ensemble (250^m au moins) de grès grossiers, avec lits de cailloux d'origine alpine, très fossilifères, et de grès molassiques en gros bancs grisâtres tendres, devenant feuilletés et jaunâtres à la partie supérieure; ces dépôts appartiennent au Burdigalien supérieur et à la base du Miocène moyen.

» Les dépôts du Miocène supérieur et du Pliocène manquent. Les dépôts quaternaires de la vallée comprennent :

» 1° Des alluvions fluvioglaciaires bien développées au nord de la vallée des Usses se rattachant aux alluvions fluvioglaciaires des environs de Genève. A la partie supérieure elles présentent des intercalations de dépôts morainiques et sont recouvertes

partout par le glaciaire d'origine jurassienne au nord de la vallée, ou apporté par le glacier du Rhône et de l'Arve, plus au sud par le glacier de l'Isère; ces alluvions sont à l'altitude de 330^m et s'élèvent jusqu'à 780^m. Les blocs erratiques dépassent l'altitude de 1100^m.

» Ces dépôts existent à l'entrée du défilé de Fort de l'Écluse (Pont de Savoie) et à la sortie; on les rencontre même dans ce défilé près du Fort inférieur à l'altitude de 420^m. Sous le Fort, M. Renevier a montré l'existence d'un ancien lac de cluse où se sont déposées des marnes bleues qui affleurent dans le lit même du Rhône et des sablons (10^m) recouverts et ravinés par des dépôts morainiques s'étendant jusqu'au niveau de la route. La cluse du Rhône, indiquée lors du soulèvement de la région par la faille du Vuache et l'abaissement de près de 600^m de l'axe de l'anticlinal du Credo, a donc été creusée avant l'arrivée du glacier du Rhône dont les dépôts ont rempli la cluse. Après le retrait du glacier, le Rhône actuel a débarrassé ces dépôts et au delà du défilé s'est creusé le lit et le cañon qu'il occupe aujourd'hui et qu'il est encore en train d'affouiller.

» 2° Au sud de la vallée, entre le Colombier et le dôme du Gros Fourg, on trouve vers Motz, à l'extrémité du val de Fier et sur la rive droite, des alluvions ne dépassant guère l'altitude de 300^m et inclinées du nord au sud: elles ont dû se former dans une expansion du lac du Bourget. A leur surface se rencontrent encore de nombreux blocs erratiques.

» Après le retrait définitif des glaciers se sont formés les alluvions modernes qui ont rempli la plaine de la Chautagne et de Seyssel (Haute-Savoie) et les tufs calcaires de Serrières. Le Rhône et la Valserine ont progressivement entamé, de Pyrimont, au sud, jusqu'au delà de Bellegarde, au nord, les bancs de calcaire urgonien qui bordent de chaque côté le véritable cañon dans lequel coulent ces deux cours d'eau. »

M. MARCELLIN LANGLOIS adresse une Note intitulée: « Unité thermo-chimique fondamentale; atomité; unité d'origine et de constitution de la matière atomique. »

M. AL. BARTHÈS demande l'ouverture d'un pli cacheté, déposé par lui le 18 janvier dernier et contenant la description d'une machine aérienne dirigeable.

Ce pli est ouvert en séance par M. le Secrétaire perpétuel; le contenu est renvoyé à la Commission des Aérostats.

A 4 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures.

G. D.

ERRATA.

(T. CXXXI, séance du 24 décembre 1900.)

Note de MM. *Yves et Marcel Delage*, Sur les relations entre la constitution chimique des produits sexuels et celle des solutions capables de déterminer la parthénogénèse :

Au lieu de

Mâles..... 8,83 pour 100 MgO
Femelles..... 7,88 pour 100 MgO

lisez

Femelles..... 8,83 pour 100 MgO
Mâles..... 7,88 pour 100 MgO

(Séance du 25 février 1901.)

Note de M. *L.-J. Simon*, Sur la constitution du glucose :

Par suite d'une erreur de mise en pages, le texte est devenu incompréhensible. Il y a lieu d'intercaler, à la fin de la page 487, à la suite du petit texte, la fin de la page 488 à partir de « On rend compte... », et la première moitié de la page 489 jusqu'à « 2°... ».